MIKROWELLENSPEKTRUM, MIKROWELLENSTRUKTUR, KERNQUADRUPOLKOPPLUNGSKONSTANTEN UND ROTATIONSBARRIERE VON MONOMETHYLCHLORGERMAN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus Uwe Dittebrandt
aus Haldensleben

1978

MIKROWELLENSPEKTRUM, MIKROWELLENSTRUKTUR, KERNQUADRUPOLKOPPLUNGSKONSTANTEN UND ROTATIONSBARRIERE VON MONOMETHYLCHLORGERMAN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus Uwe Dittebrandt
aus Haldensleben

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 2.10.1978

Dekan: Prof.Dr. W.Zeil

1.Berichterstatter: Prof.Dr. W.Zeil

2.Berichterstatter: Prof.Dr. V.Hoffmann

A b s t r a c t

Dittebrandt, Klaus Uwe

Mikrowellenspektrum, Mikrowellenstruktur, Kernquadrupol-kopplungskonstanten und Rotationsbarriere von MONOMETHYLCHLORGERMAN.

Nach Darstellung der Verbindungen werden folgende 24 isotopierte Molekülspezies mikrowellenspektroskopisch untersucht: $^{12}CH_3{}^{74,72,70}GeH_2{}^{35,37}Cl$, $^{12}CH_3{}^{74,72,70}GeHD{}^{35}Cl$, $^{13}CH_3{}^{74,72,70}GeH_2{}^{35,37}Cl$, $^{12}CH_2D{}^{74,72,70}GeH_2{}^{35,37}Cl$(asym), $^{12}CH_2D{}^{74,72,70}GeH_2{}^{35}Cl$(sym).
Gemessen wird zwischen 8 und 40 GHz bei einem Druck in der Meßzelle von 10^{-3} bis $5x10^{-3}$ Torr. Aufgrund der internen Rotation und der beiden Quadrupolkerne ^{35}Cl und ^{37}Cl zeigen die Spektren eine starke sich z.T. überlagernde Feinstruktur. Mit Hilfe der charakteristischen Isotopenshifts und der natürlichen Intensitätsverhältnisse der Germanium- und Chlorisotope ist eine Zuordnung der Spektren möglich. Es werden die Kernquadrupolkopplungskonstanten aller ^{74}Ge-Spezies bestimmt und die Kopplungskonstante für Monomethylchlorgerman im Bindungsachsensytem berechnet (eQq =-43.46). Der Asymmetrieparameter η von etwa 2% zeigt, daß die Ge-Cl-Bindung nur sehr wenig von der Zylindersymmetrie abweicht und danach $(p\text{-}d)_\pi$-Rückbindungseffekte auszuschließen sind. Die interne Rotationsbarriere ist in geringfügigem Maße von der Isotopierung abhängig. V_3 liegt im Mittel bei 1135 cal/Mol.
Zur Strukturbestimmung stehen 3 Sätze von jeweils 72 Rotationskonstanten zur Verfügung (A-,E- und gemittelte (A,E)-Spezies). Es werden mehrere voneinander unabhängige und vollständige r_s-Strukturen berechnet, als auch r_o-Strukurrechnungen durchgeführt und miteinander verglichen.
Die Methylgruppe ist leicht asymmetrisch, die C-H-Abstände unterscheiden sich etwa um 1/100 Å. Außerdem ist der relativ kleine CGeCl-Winkel von 107.02° bemerkenswert und wird im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen der 4.Hauptgruppe diskutiert.

Herrn Prof.Dr. W. Zeil danke ich für die Themenstellung und die Betreuung der Arbeit.
Herrn Prof.Dr. P. Klaboe danke ich für die Aufnahme und Diskussion des Raman- und Herrn H. Wagner für die Aufnahme des Infrarotspektrums.

"The theory of resonance is a part of the chemical structure theory, which has an essentially empirical (deductive) basis; it is not just a branch of quantum mechanics". (L.Pauling 1960)

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Problemstellung	1
2.	Substanz und Darstellung der Molekülspezies	5
3.	Meßapparatur und Versuchsbedingungen	7
4.	Das Rotationsspektrum von Monomethylchlorgerman	7
4.1.	Zuordnung	9
4.2.	Kernquadrupolkopplungskonstanten	12
4.3.	Interne Rotation	20
4.4.	Zentrifugalverzerrungsparameter	28
4.5.	Rotationskonstanten	32
5.	Mikrowellenstruktur	45
5.1.	Vollständige r_s-Struktur	45
5.2.	Anpassungsrechnungen an die r_o-Struktur ..	63
6.	Diskussion der Ergebnisse	67
7.	Rechenprogramme	75
8.	Literaturverzeichnis	79

1.Problemstellung

Seit einigen Jahren werden intensiv Molekülstrukturen und Bindungseigenschaften einfacher Moleküle der 4.Hauptgruppe untersucht.
In diesem Zusammenhang ist z.B. die Substitution der Wasserstoffatome durch die CH_3-, SiH_3- und GeH_3-Gruppen in NH_3 interessant, da man für $N(CH_3)_3$ eine pyramidale, für die analogen Si- und Ge-Verbindungen eine planare Struktur findet.[1),2),3)]
Im Gegensatz zu früheren Berichten, in denen aufgrund von IR- und Ramandaten eine planare Struktur nahe gelegt wurde, besitzt $P(SiH_3)_3$ nach Elektronenbeugungsuntersuchungen[4a)] eine pyramidale Struktur. Gleiches nimmt man für die homologe Germaniumverbindung an[4b)].
Aus thermodynamischen Daten weiß man, daß die Bindungsstärke zwischen den Atomen der 4.Hauptgruppe und anderen Elementen des Periodensystems von oben nach unten abnimmt. Wie folgende Tabelle zeigt, gilt das nur für Elemente mit sich selbst,mit Wasserstoff und Kohlenstoff.

Tabelle 1[4c)] Bindungsenergien, KJ mol^{-1}

mit	sich selbst	H	C	F	Cl	Br	J
C	356	416	356	485	327	285	213
Si	210-250	323	250-335	582	391	310	234
Ge	190-210	290	255	465	356	276	213
Sn	105-145	252	193		344	272	187

(Die Werte wurden hauptsächlich aus MX_4-Verbindungen bestimmt.Siehe C.F.Shaw,A.L.Allred,Organometal.Chem.Rev. A 5,96 (1970)).

Demgegenüber tritt eine Abnahme der Bindungsstärke bei den Halogeniden erst nach einem anfänglichen Ansteigen von Kohlenstoff zu Silizium ein.
Zu einem qualitativ ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn man die Elektronegativitäten der Elemente dieser Gruppe betrachtet. Die "Elektronegativität" ist sicher nur ein sehr grobes Mittel, eine "Erklärung" für ein bestimmtes chemisches Verhalten zu finden. Darüberhinaus sind die Werte für die 4.Hauptgruppe heute noch umstritten.
Für Silicium, Germanium und Zinn findet man in der Literatur[4c)] meist gleiche Werte oder es wird eine leichte stetige Abnahme von Si nach Pb diskutiert.
Nach neueren Berechnungen mit der Pauling'schen Methode ist allerding auch eine größere Elektronegativität des Ge gegenüber Si und Sn möglich (Tabelle 2).

Tabelle 2[5)] Elektronegativitäten

C	Si	Ge	Sn	Pb
2.50	1.74	2.02	1.72	1.55

Mit diesem Ergebnis geht die Tatsache konform, daß sich beispielsweise nur die Germaniumhalogenide der homologen Verbindungen der 4.Hauptgruppe durch Zn und Salzsäure zu den Hydriden reduzieren lassen, was auf eine größere Elektronegativität des Ge gegenüber Si und Sn hindeuten kann.
Umgekehrt sind die Germaniumhalogenverbindungen nur mäßig und reversibel hydrolisierbar im deutlichen Gegensatz zu den Silicium- und Zinnverbindungen.
Derartige Unstetigkeiten der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Verbindungen der 4.Hauptgruppe treten auch bei einigen weiteren physikalischen Daten auf.
So weichen die Kernquadrupolkopplungskonstanten, die

Dipolmomente, als auch die Bindungsabstände gegenüber den theoretisch berechneten Werten ab und es tritt zwischen C,Si,Ge ein deutlicher Sprung auf[6].
Die Unstetigkeiten in den physikalischen Daten und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen hat man damit zu erklären versucht, indem man einen gewissen $(p\text{-}d)_\pi$- Bindungsanteil annimmt und entsprechende Valenzstrukturschemata diskutiert[7].
Andere Autoren haben die aufgetretenen physikalischen Unstetigkeiten,auch ohne $(p\text{-}d)_\pi$- Bindungseffekte postulieren zu müssen, gedeutet[8].
In den letzten Jahren sind eine ganze Reihe von Verbindungen, die die Ge-C-Bindung enthalten,mikrowellenspektroskopisch untersucht und Strukturdaten, wie auch die Höhe der Rotationsbarriere um die Ge-C-Bindung berechnet worden.
So für CH_3GeH_3[9], $(CH_3)_2GeH_2$[10], CH_2CHGeH_3[11], CH_2FGeH_3[12], CH_3GeH_2F[13] und CH_2ClGeH_3[14].

Monomethylchlorgerman, das zu CH_2ClGeH_3 inverse Molekül, wird in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal mikrowellenspektroskopisch untersucht und seine Totalstrukur aufgeklärt. Damit kann oben stehende Reihe homologer Verbindungen vervollständigt und die Strukturdaten im Zusammenhang diskutiert werden. Durch die Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten der ^{35}Cl und ^{37}Cl enthaltenden Molekülspezies sollte eventuell eine Aussage über die Bindungseigenschaften der Ge-Cl-Bindung möglich sein. Von weiterem Interesse war auch die Höhe der Rotationsbarriere für CH_3GeH_2Cl und die "Asymmetrie" der Methylgruppe, wie sie von verschiedenen Autoren in der letzten Zeit aus mikrowellenspektroskopischen Material abgeleitet worden ist.[15],[16],[17] und [17a]

2.Substanz und Darstellung der Molekülspezies

Monomethylchlorgerman ist eine farblose, giftige und unangenehm riechende Flüssigkeit.
Gegenüber Wasser, Luft, Quecksilber und Licht ist sie erstaunlicherweise stabil, was für die homologen Si- und Sn-Verbindungen nicht immer zutrifft.
Der Siedepunkt wurde auf 55.2°C extrapoliert[18].
Die Normalspezies, CH_3GeH_2Cl, wurde wie früher beschrieben dargestellt.[19] Folgende Isotopenkombinationen

CH_2DGeH_2Cl, $^{13}CH_3GeH_2Cl$ und $CH_3GeHDCl$ *)

wurden ausgehend von GeO_2 in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von W.C.Jolly u.a.[20] synthetisiert:
500 ml Eisessig wurden in einem Dreihalskolben als Reaktionsgefäß mit N_2 durchspült. In 100 ml Wasser wurden 8 g KOH und 4 g GeO_2 gelöst. Anschließend 6 g $NaBH_4$ hinzugegeben und über ca. eine halbe Stunde zur Eisessiglösung hinzugetropft. Das Reaktionsgefäß war direkt mit einer Vakuumanlage verbunden, in der die flüchtigen Germaniumhydride aufgefangen wurden. In der Hauptsache entstand bei dieser Prozedur GeH_4 nach folgender Reaktionsgleichung:

$$HGeO_3^- + BH_4^- + 2H^+ \longrightarrow GeH_4 + H_3BO_3$$

daneben aber auch etwas Di- und Trigerman, z.B.

$$8HGeO_3^- + 7BH_4^- + 15H^+ \longrightarrow 4Ge_2H_6 + 7H_3BO_3 + 3H_2O$$

Die in den Kühlfallen aufgefangenen Reaktionsprodukte enthielten neben den Hydriden Verunreinigungen von Wasser, Eisessig und CO_2. GeH_4 wurde auf der in der Literatur beschriebenen Weise davon gereinigt und Digerman von Monogerman abgetrennt.

---

*) Zur besseren Übersicht werden im folgenden die Isotopenkombinationen nach dem Schema 12-74-35, 12-72-35,... und entsprechend CH_2D-74-35,... bezeichnet.

Die Alkylierung des GeH_4 mit $^{13}CH_3J$, CH_3J und CH_2DJ wurde nach folgendem Reaktionsschema durchgeführt:

$$2KOH + GeH_4 \longrightarrow K^+ + GeH_3^- + KOH \cdot H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} ^{13}CH_3J \\ CH_3J \\ CH_2DJ \end{matrix}\right\} + GeH_3^- \longrightarrow CH_3GeH_3 + J^-$$

Es wurde entsprechend der Arbeitsvorschrift von D.S. Rustad, u.a.[21] verfahren, mit dem einen Unterschied, daß die eingesetzte Menge GeH_4 einen etwa 10fachen Ansatz erlaubte. Das alkylierte Produkt wurde anschließend unter Lichtausschluß mehrfach über AgCl bei 95°C geleitet[18] und Monomethylchlorgerman in großer Reinheit erhalten. Um die Spezies $CH_3GeHDCl$ herzustellen, wurde zunächst die Normalspezies dargestellt und mit $NaBD_4$ reduziert, wobei ein Isotopengemisch von CH_3GeH_3 und CH_3GeH_2D entstand. Die erneute Behandlung mit AgCl führte zu einer Ausbeute von etwas über 40% $CH_3GeHDCl$, was aufgrund des Intensitätsverhältnisses der beiden Rotationsspektren bestimmt wurde.

3.Meßapparatur und Versuchsbedingungen

Die Messungen wurden mit einem konventionellen starkeffektmodulierten Mikrowellenspektrometer durchgeführt. Sein Aufbau wurde an anderer Stelle beschrieben.[22)]
An der Starkelektrode lag, wenn nicht besonders erwähnt, eine Rechteckspannung zwischen 80 und 400 Volt.
Die Starkfrequenz war 100 KHz.
Gemessen wurde in dem Frequenzbereich von 8 bis 40 GHz.
Der Druck in der Meßzelle betrug 10^{-3} bis 5×10^{-3} Torr.
Als Detektordioden fanden in allen Bändern Tunneldioden der Firma Aertech Industries, USA, Verwendung. Um schwingungsangeregte Zustände möglichst niedrig besetzt zu halten, wurde die Absorptionszelle auf $-65^{\circ}C$ gekühlt.

4.Das Rotationsspektrum von Monomethylchlorgerman

Monomethylchlorgerman ist ein asymmetrischer Kreisel mit der Symmetrie C_s.
Für niedrige Rotationsquantenzahlen J kann Monomethylchlorgerman in guter Näherung als ein starrer asymmetrischer Rotator beschrieben werden. Gewisse Korrekturen aufgrund der Zentrifugalverzerrung werden in Abschnitt 4.4. diskutiert. Der Hamiltonoperator für den asymmetrischen starren Rotator lautet:[23)]

$$\hat{H}_r = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2$$

wobei $A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}$, $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}$ und $C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c}$ sind.

$\hat{P}_a$, $\hat{P}_b$ und $\hat{P}_c$ stellen jeweils die quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren bezüglich der Hauptträgheitsachsen des Moleküls dar.

I_a, I_b und I_c sind die Trägheitsmomente, wobei man der Konvention folgt $A > B > C$. Außerdem wird der Faktor $\hbar$ im weiteren in die Definition der Rotationskonstanten eingeschlossen und der Ray-Asymmetrieparameter

$$\varkappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$ eingeführt.

Letzterer kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen, was dem Prolate- bzw. Oblate-Kreisel entspricht. Monomethylchlorgerman ist ein angenäherter Prolate-Kreisel mit einem $\varkappa$ von ca. - 0.84 .
Nach Lösen der Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_r |E_r\rangle = E_r |E_r\rangle$$

erhält man für die Energie der einzelnen Rotationsniveaus folgenden Ausdruck:

$$E_{J,K_{-1},K_1}(A,B,C) = \frac{A + C}{2} J(J+1) + \frac{A - C}{2} E_{J,K_{-1},K_1}(\varkappa)$$

K_{-1} und K_1 sind Pseudo-Quantenzahlen, die für den Prolate- und Oblate-Grenzfall stehen und einfach Unterniveaus der Quantenzahl J im asymmetrischen Rotator repräsentieren.

Beobachtbar sind im allgemeinen Rotationsspektren mit der Auswahlregel $J = 0, \pm 1$, die sich jeweils auf den Q-, P- und R-Zweig beziehen. Aber auch die Pseudo-Quantenzahlen K_{-1} und K_1 unterliegen bestimmten Einschränkungen, die darüber entscheiden, ob das Dipol-Matrixelement verschwindet oder ungleich Null, damit ein Übergang wahrscheinlich und eine Absorption der Mikrowellenstrahlung möglich wird. Im Fall von Monomethylchlorgerman konnte nur ein Spektrum, das den Auswahlregeln für $K_{-1} = 0, \pm 2, \ldots$ und $K_1 = \pm 1, \pm 2, \ldots$ gehorcht, gefunden werden, was einem a-Spektrum entspricht.

Für das a-Spektrum ergab die Vorausrechnung im Frequenzbereich zwischen 4 und 5o GHz Übergänge von J = 0 bis J = 8.

4.1.Zuordnung

Es standen mehrere unabhängige Kriterien zur korrekten Zuordnung zur Verfügung:

a) Eine Abschätzung (nach CNDO-Rechnung) der Dipolmomentkomponenten ergab für μ_a = 2.2 Debey und μ_b = 0.4 Debey. Damit war es möglich Linienintensitäten vorauszurechnen (Programm ASROT).
b) Berechnung der Quadrupolaufspaltung der ^{35}Cl- und ^{37}Cl-Kerne (Programme MODEL und HT1NQ).
c) Relative Intensitäten der Linienkomponenten aufgrund unterschiedlicher Isotopenhäufigkeit des Germaniums (s.Tabelle 3).
d) Charakteristischer Isotopenshift der Rotationsspektren.

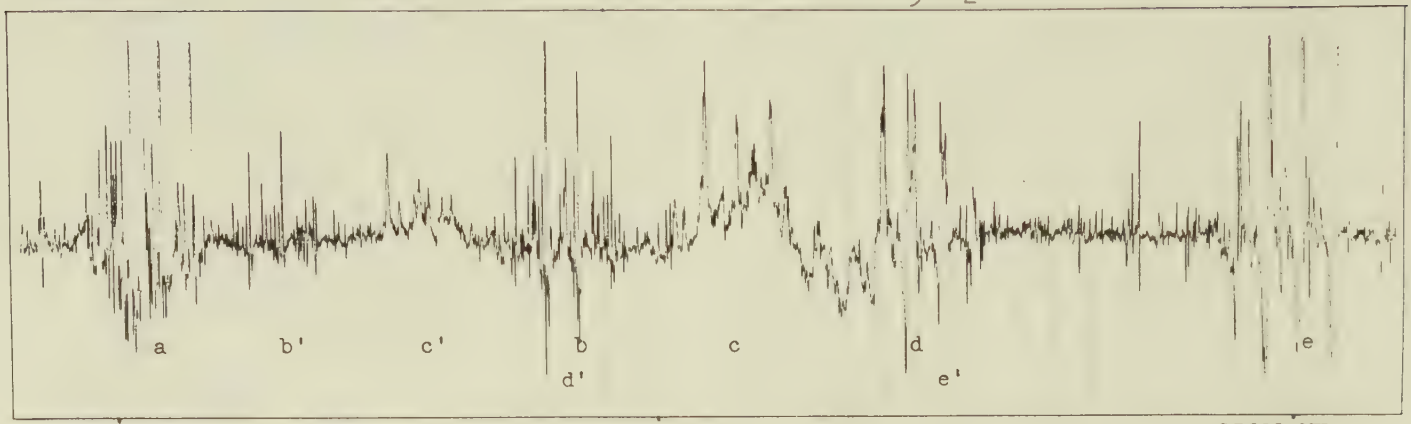
Tabelle 3 Isotopenhäufigkeit

	^{70}Ge	^{72}Ge	^{73}Ge	^{74}Ge	^{76}Ge
relative Häufigkeit	20.52	27.43	7.76	36.54	7.76
Kernspin	0	0	9/2	0	0

Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt des Rotationsspektrums der Normalspezies CH_3GeH_2Cl im K-Band.

Auf oben beschriebene Weise konnte bereits früher[19] eine Zuordnung des Rotationsspektrums der Normalspezies getroffen werden. Aufnahme und Zuordnung der Spektren der Molekülspezies CH_2DGeH_2Cl, $^{13}CH_3GeH_2Cl$ und $CH_3GeHDCl$ waren deshalb ohne besondere Schwierigkeit.

Abbildung Ausschnitt des Rotationsspektrums von CH_3GeH_2Cl im K-Band



	^{35}Cl	^{37}Cl
Übergang:	J' - J	J' - J
a	414 313	
b	404 303	b' = 404 303
c	423 322	c' = 423 322
d	422 321	d' = 422 321
e	413 312	e' = 413 312

Im Fall des asymmetrischen internen Rotors CH_2D- konnte die symmetrische (Trans-) und eine asymmetrische (Gauche-) Spezies gefunden werden. Im asymmetrischen Fall ist prinzipiell auch eine Aufhebung der Entartung und damit eine Aufspaltung in eine A- und E-Spezies möglich. Eine Aufspaltung dieser Linien konnte im Gegensatz zu den übrigen Rotationsspektren in dem vermessenen Frequenzbereich nicht beobachtet werden. Das bestätigte auch eine Vorausrechnung, die Dr.D.Schwoch,Universität Ulm, freundlicherweise durchgeführt hat.

Auf eine Zuordnung der intensitätsschwächeren ^{76}Ge- und ^{73}Ge-Moleküle wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, obwohl zumindest ^{76}Ge-Linien in fast allen Fällen beobachtbar waren. Beim ^{73}Ge-Isotop treten im Molekül drei Drehimpulse in Wechselwirkung: Der Drehimpuls $\vec{J}$ mit den beiden Eigenimpulsen $\vec{I}_1$, $\vec{I}_2$ der Quadrupolkerne ^{73}Ge (s.Tabelle 3) und ^{35}Cl bzw. ^{37}Cl.

Ziel dieser Arbeit war es, die Totalstruktur von Monomethylchlorgerman aufzuklären. Aus dem Grund wurde versucht, für alle 24 Molekülspezies, die vermessen wurden, möglichst gleiche Übergänge mit relativ niedrigen Rotationsquantenzahlen zu finden, um systematische Fehler und Modellfehler weitgehend einzuschränken.

Bei einigen Übergängen bei denen die Aufspaltung durch innere Rotation und die Aufspaltung aufgrund der Kernquadrupolkopplung von gleicher Größenordnung waren, gab es zunächst gewisse Schwierigkeiten die Schwerpunktfrequenz der hypothetisch unaufgespaltenen Linie festzulegen. Hinzu kamen Schwingungssatelliten, die zum Teil Komponenten überlagerten. In der Analyse der Rotationsspektren mußte deshalb von Anfang an alternierend vorgegangen werden. D.h. ohne eine Kenntnis der Rotationsbarriere konnte nicht eindeutig

die Quadrupolaufspaltung und damit die Linienschwerpunkte für die Anpassung der Rotationskonstanten an den starren Kreisel gefunden werden und vice versa. Im einzelnen wird das nun im folgenden behandelt.

4.2. Kernquadrupolkopplungskonstanten

Grundsätzlich ist eine Aufspaltung entarteter Rotationsniveaus dann zu erwarten, wenn das Molekülsystem Atomkerne enthält, die einen Kernspin $I > 1/2$ und damit ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen. ^{35}Cl und ^{37}Cl haben einen Kernspin von 3/2 und sind Quadrupolkerne. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ des Moleküls koppelt mit dem Eigendrehimpuls (Spin) $\vec{I}$ des Quadrupolatoms zu einem neuen Gesamtdrehimpuls $\vec{F}$.

$$\vec{F} = \hbar\sqrt{F(F+1)}$$

Die neue 'gute' Quantenzahl F kann die Werte $J+I, J+I-1, \ldots, |J-I|$ annehmen.
Der quantenmechanische Operator für die Kernquadrupolwechselwirkungsenergie wird ausführlich an anderer Stelle behandelt.[23),24)]
Es muß bemerkt werden, daß es sich bei den meisten Ansätzen zur Berechnung der Matrixelemente für die Quadrupolaufspaltung (Programm HT1NQ) um Störungsrechnung 1. Ordnung handelt. Außerdiagonalelemente werden nicht berücksichtigt, was für große Kopplungskonstanten als auch für den Fall des asymmetrischen Rotators nicht ganz zulässig ist, da Außerdiagonalelemente in τ ($\tau = K_{-1} - K_1$) erscheinen. Beim Monomethylchlorgerman ist der Betrag von eQq, der Quadrupolkopplungskonstante, jedoch relativ gering und es kann gezeigt werden, daß die Aufspaltung der Rotationslinien bei niedrigen J, τ-Werten
mit der Modellrechnung gut übereinstimmt.
Aus den bereits erwähnten Messungen der Normalspezies stand ein Satz von Kernquadrupolkopplungskonstanten

zur Verfügung, an die jeweils die neuen Molekülspezies angepaßt wurden (Programm H 14C).
Es sind $\chi_{xx}, \chi_{yy}, \chi_{zz}$ die Komponenten des Feldgradiententensors bezüglich seines Hauptachsensystems und $\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{cc}$ die Komponenten der Kopplungskonstante im Hauptträgheitsachsensystem. Also

$\chi_{aa} = eQq_{aa}$, etc. und $q_{aa} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$, der elektrische Feldgradient, wobei V das Potential am Kernort ist, das durch die Ladungsverteilung um den Kern zustande kommt.

Eine Isotopensubstitution führt dazu, daß im allgemeinen die Hauptträgheitsachsen verschoben werden und aus a, b, c jetzt a', b' und c' resultieren und verschiedene Werte für die Kopplungskonstante im Trägheitsachsensystem gemessen werden. Dadurch verändern sich jedoch nicht die Werte für χ_{xx}, χ_{yy} und χ_{zz}.
Zwecks Vereinfachung der Auswertung wurde für Monomethylchlorgerman die Annahme gemacht, daß eine Substitution des Germaniums nur einen geringfügigen Einfluß auf die Frequenzaufspaltung hat, da Germanium nahe am Schwerpunkt liegt und die Massenänderung relativ gering ist. Jedenfalls war dieser Fehler nicht größer als der Standardfehler der Kopplungskonstanten.
Zur Berechnung der Kopplungskonstanten wurden deshalb nur die ^{74}Ge-Spezies verwendet.
Tabelle 4 zeigt die zur Anpassung ausgewählten Multiplettlinien und vergleicht die gemessenen mit den berechneten Frequenzen (Frequenzen in MHz).
Tabelle 5 gibt daraus berechnete Kernquadrupolkopplungskonstanten (in MHz) und ihre Standardfehler wieder.(Programm H 14C).

Tabelle 4 Ausgewählte Multiplettlinien (Frequenzen in MHz)

		12-74-35			12-74-37			13-74-35			13-74-37		
J' - J	F' - F	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101	7/2 5/2	12112.40	.01	.01				11896.80	-.08	.04			
	5/2 3/2												
	3/2 1/2	12102.24						11886.80					
	5/2 5/2	12103.00	-.01	.01				11887.59	-.04	.04			
212 111	7/2 5/2	11494.11	.06	.01	11154.76	-.01	.02	11278.39	-.03	.04	10947.87	.08	.07
	5/2 3/2	11484.82			11147.31			11269.24			10940.64		
	5/2 5/2	11488.65	.00	.04	11150.40	-.02	.05	11273.02	.08	.07	10943.50	-.05	.10
211 110	7/2 5/2	12815.71	.02	.01									
	5/2 3/2	12806.38											
321 220	9/2 7/2	18394.36	-.03	.01	17811.38	-.06	.03						
	7/2 5/2	18385.04			17803.93								
	5/2 3/2	18391.71	-.01	.01									
322 221	9/2 7/2	18231.56	-.02	.01	17667.18	.05	.02						
	7/2 5/2	18222.19			17659.79								
	5/2 3/2	18228.91	-.04	.01	17665.06	.05	.02						
	3/2 1/2	18238.28	-.05	.02									
422 321	11/2 9/2	24675.02	.00	.01	23881.50	-.06	.01	24261.97	.09	.02	23485.90	-.11	.03
	9/2 7/2	24671.35			23878.52			24258.31			23482.92		
	7/2 5/2							24259.70	.03	.01	23483.96	-.09	.02
	5/2 3/2	24676.29	.03	.01	23882.52	-.04	.02				23486.92	.12	.05
423 322	11/2 9/2	24274.38	.07	.01	23526.05	.06	.01	23845.30	.13	.02	23115.30	.11	.03
	9/2 7/2	24270.70			23523.13			23841.77			23112.48		
	7/2 5/2	24272.02	.08	.01	23524.15	.03	.01				23113.34	-.05	.02
	5/2 3/2										23116.36	.08	.04

Tabelle 4 (Forts.) Ausgewählte Multiplettlinien (Frequenzen in MHz)

			CH_2D-74-35,as			CH_2D-74-37,as			CH_2D-74-35,sy			12-74-HD-35		
J' - J	F' - F		ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101	7/2	5/2	11848.74			11490.87			11619.57			11973.58		
	5/2	3/2		.00	.01		-.07	.04		.05	.03		-.04	.06
	3/2	1/2	11838.82											
	5/2	5/2	11839.53	-.01	.02	11483.60	-.07	.04	11610.45	.07	.02	11964.06	.03	.04
212 111	7/2	5/2	11221.20									11371.96		
	5/2	3/2	11212.08	-.01	.01							11362.52	-.00	.06
211 110	7/2	5/2				12174.33			12279.56					
	5/2	3/2				12167.02	-.15	.04	12270.35	-.08	.02			
	3/2	1/2							12282.98	.01	.04			
	5/2	5/2				12171.52	.03	.10	12275.94	-.03	.04			
	1/2	1/2				12179.52	.14	.07						
321 220	9/2	7/2							17631.69					
	7/2	5/2							17622.63	-.02	.02			
313 212	9/2	7/2							16529.03					
	7/2	5/2							16526.74	.01	.01			
	3/2	1/2							16528.70	-.03	.01			
422 321	11/2	9/2	24220.52			23447.01			23642.77			24413.58		
	9/2	7/2	24217.03	.02	.02	23444.15	-.07	.02	23639.22	.01	.01	24410.06	.17	.02
	7/2	5/2	24218.24	-.03	.01							24411.18	-.02	.02
	5/2	3/2	24221.78	.02	.02									
423 322	11/2	9/2	23755.52			23033.25						23998.75		
	9/2	7/2	23751.90	.04	.01	23030.51	.13	.02	23279.78			23994.99	.03	.02
	7/2	5/2	23753.18	.03	.00	23031.35	-.03	.01		-.06	.01	23996.22	-.07	.01
	5/2	3/2	23756.86	-.01	.01	23034.39	.00	.02	23284.79					
432 331	11/2	9/2	23884.10											
	9/2	7/2	23875.91	-.02	.01									
	7/2	5/2	23880.10	-.02	.01									
	5/2	3/2	23888.28	-.02	.01									

Tabelle 5 Kernquadrupolkopplungskonstanten (in MHz)

	χ^+	σ	χ^-	σ	χ_{aa}	σ	χ_{bb}	σ	χ_{cc}	σ
12-74-35	37.42	.05	-6.26	.33	-37.42	.05	15.58	.17	21.84	.17
13-74-35	36.48	.16	-7.11	.49	-36.48	.16	14.69	.24	21.80	.28
CH_2D-74-35,as	36.44	.04	-9.23	.64	-36.44	.04	13.61	.32	22.84	.32
CH_2D-74-35,sy	36.53	.10	-7.79	.31	-36.53	.10	14.37	.16	22.16	.17
12-74-HD-35	37.80	.15	-6.95	.49	-37.80	.15	15.43	.23	22.38	.27
12-74-37	29.77	.10	-4.94	.40	-29.77	.10	12.42	.21	17.36	.20
13-74-37	29.26	.29	-5.38	.85	-29.26	.29	11.94	.48	17.32	.41
CH_2D-74-37,as	28.63	.15	-5.93	.78	-28.63	.15	11.35	.40	17.28	.41

Nimmt man an, daß eine Hauptachse des Quadrupoltensors mit der Ge-Cl-Bindungsrichtung zusammenfällt und eine weitere Hauptachse senkrecht zur Symmetrieebene des Moleküls steht, so lassen sich bei Kenntnis der χ_{ab}-Glieder die unter Tabelle 5 aufgeführten Werte für den Feldgradiententensor im Koordinatensystem des Hauptträgheitsachsensystems in das Bindungsachsensystem transformieren. Es gilt folgende Beziehung:[24]

$$\chi' = T \chi T^{-1}$$

$$\chi' = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix} \quad , \quad \chi = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & 0 \\ \chi_{ab} & \chi_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{cc} \end{pmatrix}$$

und

$$T = \begin{pmatrix} \cos & \sin & 0 \\ -\sin & \cos & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Tabelle 6 Berechnete Kopplungskonstanten (in MHz)

	χ^+	σ	χ^-	σ
12-74-35	37.39	.03	-6.97	.71
13-74-35	36.70	.22	-7.66	.54
CH_2D-74-35,as	36.46	.02	-7.89	1.34
CH_2D-74-35,sy	36.51	.02	-7.84	.05
12-74-HD-35	37.65	.15	-6.65	.30
12-74-37	29.62	.15	-5.00	.06
13-74-37	29.11	.15	-5.51	.13
CH_2D-74-37,as	28.94	.31	-5.68	.25

Mit dem Programm MODEL wurden die Transformationsmatrizen T von Monomethylchlorgerman (r_o-Strukturparameter, Kapitel 5.2) berechnet und mit den χ^+, χ^- -Werten in das Programm VT 23 eingegeben. Die Diagonalelemente im Trägheitstensorsystem (5 bzw. 3 Sätze von Kopplungskonstanten) werden in einer Ausgleichsrechnung angepaßt und der Tensor im Eigensystem, wie im Hauptträgheitsachsensystem nach der Anpassung berechnet. Tabelle 6 faßt die so berechneten Werte für χ^+, χ^- zusammen.

Die Komponenten χ_{xx}, χ_{yy}, χ_{zz} im Bindungsachsensystem, der Asymmetrieparameter η, der zur Diskussion der Bindungseigenschaften der Ge-Cl-Bindung verwendet werden kann und das Verhältnis von $^{35}Q/\,^{37}Q$ der Chlorkerne sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Wobei $\eta = \dfrac{\chi_{zz} - \chi_{yy}}{\chi_{xx}}$ definiert ist.

Tabelle 7

χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	
-43.46	21.29	22.18	^{35}Cl
-34.16	16.85	17.31	^{37}Cl
^{35}Cl-Spezies		^{37}Cl-Spezies	
η = 0.02		η = 0.01	
$\chi^{35}_{xx} / \chi^{37}_{xx}$		= 1.2722	
Q^{35} / Q^{37} theor.		= 1.2688	

In der Tabelle 8 werden die Werte für eqQ verwandter Moleküle verglichen.

Tabelle 8	eQq (in MHz)
H_3GeCl	- 46.95 [23]
H_3SiCl	- 40.00 [23]
H_3CCl	- 74.77 [23]
CH_3GeH_2Cl	- 43.46 *)
CH_3SiH_2Cl	- 36.43 [25]
CH_3CH_2Cl	- 70.28 [26]

*) diese Arbeit

4.3. Interne Rotation

Von den (3N-6) = 18 Normalschwingungen des Monomethylchlorgermans tritt ein Freiheitsgrad der internen Rotation bzw. Torsion auf.
Die Methylgruppe rotiert um die C-Ge-Einfachbindung relativ zum Rest des Moleküls.
Nach Born und Oppenheimer[27] lassen sich die Kern- und Elektronenbewegungen separiert behandeln, wenn sich die Kerne nur wenig aus
ihren Ruhelagen entfernen (Was dem Bild der internen Rotation eigentlich widerspricht.). Darüberhinaus werden die Schwingungen, die ein Molekül ausführt, von der internen Rotation und Gesamtrotation getrennt. Das Hinderungspotential, das unabhängig von der Gesamtrotation ist, ist dann nur noch eine Funktion des Torsionswinkels α.
Ein derartiges Modell bestehend aus einem starren Rumpf (Frame) und starren Rotor (Top) liegt den meisten Bestimmungen von Rotationsbarrieren zugrunde.[28),29)]
Im System Monomethylchlorgerman treten bei Drehung um die C-Ge-Bindungsachse drei äquivalente Gleichgewichtslagen (Konformationen) auf. Die Funktion $V(\alpha)$ ist periodisch und kann als Fourierreihe entwickelt werden:

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2}(1-\cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2}(1-\cos 6\alpha) + \ldots$$

Bisherige Untersuchungen zeigten, daß V_6 nur wenige Prozent von V_3 ausmacht. Deshalb wurde auf eine Bestimmung des zweiten Potentialterms verzichtet.
Letzteres ist auch sehr mühevoll, da der zweite Term exakt nur aus der Kenntnis angeregter Torsionszustände zu gewinnen ist. Angeregte Schwingungszustände wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht vermessen, da

ihre vorausberechneten Linienübergänge anscheinend von weiteren Schwingungssatelliten überlagert sind. Mit Hilfe der MW-MW-Doppelresonanzmethode sollte eine Aufklärung dieses Problems in Zukunft möglich sein.

Genaue Aussagen über die Höhe der Rotationsbarriere können auf der Grundlage der Messung nur eines Schwingungszustandes problematisch sein. Allerdings zeigt das Beispiel des Methylcyanats, daß man von dem Potential des angeregten Zustandes nicht in jedem Fall auf die Rotationsbarriere im Schwingungsgrundzustand schließen darf.[29)]
Für die Interpretation des Spektrums und im Hinblick auf eine Strukturauswertung waren diese Probleme jedoch von untergeordneter Bedeutung.
Für die A- und E-Spezies wurden zunächst zwei Sätze von pseudostarren Rotationskonstanten ermittelt (Kapitel 4.5.Tabelle15), die mit der Formel[23)]

$$A_x = \frac{\hbar^2}{2I_x} = 1/3\ (A_{vA} + 2A_{vE}) \quad \text{gemittelt}$$

wurden (Kapitel 4.5.Tabelle18).
Aus der Differenz der Rotationskonstanten

$$\Delta A = A_{vA} - A_{vE} = F \rho_\alpha^2 \left[W_{vA}^{(2)} - W_{vE}^{(2)} \right]$$

berechnet das Programm SPLIT 6 bei Eingabe der molekülspezifischen Parameter ∠A,I und ∠B,I (Winkel zwischen der Achse des internen Rotators und Hauptachsen a,b), des Trägheitsmoments I_α der Methylgruppe und der experimentell ermittelten Linienaufspaltung unter Benutzung der Störungsrechnung 2.Ordnung das reduzierte Potential

$$s = \frac{4V_3}{9F}, \qquad F = \text{reduzierte Rotationskonstante.}$$

Tabelle 9 gibt die experimentelle Linienaufspaltung, sowie die Differenzen von berechneten und experimentellen Werten wieder.

Tabelle 9 $\nu_A - \nu_E$ (in MHz)

	12-74-35			12-72-35			12-70-35		
	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b - \Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b - \Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b - \Delta\nu_g$	σ
202 101	.406	.025	.013	.397	.032	.011	.410	.015	.008
211 110	.846	-.169	.021	.846	-.171	.018			
312 211	1.010	-.007	.031	1.000	-.003	.027	1.052	-.065	.020
303 202	.528	.063	.020	.544	.044	.016	.511	.073	.012
413 312	1.259	.047	.040	1.260	.039	.035	1.289	.002	.026
404 303	.620	.069	.021	.656	.031	.018	.641	.042	.014
414 313	.340	.067	.013	.370	.036	.011	.390	.013	.008
514 413	1.655	-.075	.048	1.606	-.035	.042	1.600	-.043	.031
505 404	.646	.074	.022	.652	.067	.019	.645	.072	.014
	12-74-37			12-72-37			12-70-37		
	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b - \Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b - \Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b - \Delta\nu_g$	σ
202 101	.345	.040	.001	.330	.047	.012	.320	.057	.008
312 211	.899	-.006	.014	.882	-.008	.027	.870	-.005	.019
303 202	.500	.030	.009	.430	.089	.016	.470	.051	.011
413 312	1.183	-.019	.019	1.145	-.005	.035	1.160	-.018	.025
404 303	.626	-.003	.010	.620	-.009	.019	.650	-.036	.013
414 313	.390	-.025	.006						
514 413	1.450	-.039	.023	1.480	-.098	.043	1.440	-.055	.030
505 404	.600	.057	.011	.568	.078	.020	.575	.075	.014
515 414	.366	.061	.007	.320	.098	.013	.575	.045	.009

Tabelle 9 (Forts.)

	13-74-35			13-72-35			13-70-35		
	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ
202 101	.550	.025	.009	.380	-.019	.006	.410	-.045	.010
312 211	.890	-.016	.021	.820	.020	.013	.900	-.052	.022
303 202	.480	.034	.012	.480	.014	.008	.470	.030	.013
413 312	1.060	.077	.027	1.050	.044	.017	1.100	.004	.029
404 303	.610	-.013	.014	.580	-.005	.009	.550	.034	.015
414 313	.300	.056	.008	.290	.52	.005	.240	.105	.009
514 413	1.480	-.105	.032	1.380	-.058	.021	1.390	-.055	.035
515 414	.400	.014	.009	.380	.018	.006	.380	.023	.011
505 404	.580	.045	.015	.620	-.019	.009	.550	.083	.016

	13-74-37			13-72-37			13-70-37		
	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ
202 101	.280	.050	.005	.256	.079	.008	.310	.040	.012
312 211	.782	-.016	.012	.825	-.047	.018			
303 202	.446	.007	.007	.455	.026	.011	.492	-.009	.017
413 312	.901	.017	.016	.980	.054	.024	.980	.080	.038
404 303	.550	-.019	.008	.562	-.021	.013	.583	-.015	.020
414 313	.300	.013	.005						
514 413	1.250	-.041	.019	1.260	-.031	.029	1.375	-.090	.046
505 404	.525	.034	.009	.505	.066	.013			
515 414	.322	.043	.006	.353	.019	.009	.310	.079	.014

Tabelle 9 (Forts.)

		12-74-HD-35			12-72-HD-35			12-70-HD-35		
		$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_b-\Delta\nu_g$	σ
202	101	.320	.102	.016	.350	.070	.009	.320	.099	.016
312	211	.936	.049	.036	1.050	-.070	.021			
303	202	.490	.084	.021	.510	.062	.013	.490	.081	.021
413	312	1.230	.050	.047	1.240	.034	.030	1.220	.051	.047
404	303	.590	.070	.024	.610	.049	.015	.620	.040	.024
514	413	1.700	-.157	.057	1.570	-.033	.035	1.660	-.126	.057
505	404	.690	.011	.025	.710	.030	.015	.660	.021	.025

Für I_α , das Trägheitsmoment der Methylgruppe, wurde für alle Spezies ein Wert von I_α = 3.143 AMU $Å^2$ angenommen. Eine Anpassung an die gemessene Aufspaltung war nicht sinnvoll möglich. Die Winkel der internen Rotorachse zur a-Haupträgheitsachse stammen aus der r_o-Struktur (Programm MWSTR, s.Kapitel 5.2.). Die interne Roationsachse der Methylgruppe wurde gleich der C-Ge-Bindungsachse gesetzt.
Die Parameter der internen Rotation sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengefaßt.

Vergleicht man die Hinderungspotentiale der Isotope untereinander so unterscheiden sie sich relativ geringfügig bei der Isotopierung in der Nähe des Schwerpunktes (Germaniumatom). Im Falle der Isotopierung am Chlor- bzw. Kohlenstoffatom führt das zu einer Erhöhung der Roationsbarriere um ca. 10 - 20 cal/Mol. Dieser beobachtbare Trend könnte auf Schwingungseinflüße einer durch Isotopierung veränderten effektiven Struktur zurückzuführen sein.

Tabelle 10 Interne Rotationsparameter

	F (GHz)	λ_b	s		V_3 (cal/Mol, cm^{-1})
12-74-35	166.925	.8212	31.492	1127.7	394.43
12-72-35	166.978	.8194	31.528	1129.4	395.01
12-70-35	167.034	.8176	31.499	1128.7	394.78
12-74-37	166.763	.8261	31.686	1133.6	396.48
12-72-37	166.816	.8243	31.788	1137.6	397.88
12-70-37	166.872	.8224	31.788	1138.0	398.02
13-74-35	166.902	.8110	31.779	1137.8	397.97
13-72-35	166.955	.8092	31.951	1144.4	400.25
13-70-35	167.011	.8073	31.918	1143.6	399.98
13-74-37	166.740	.8162	32.188	1151.4	402.71
13-72-37	166.792	.8144	32.085	1148.0	401.54
13-70-37	166.849	.8126	31.866	1140.6	398.94
12-74-HD-35	166.607	.8253	31.421	1123.0	392.79
12-72-HD-35	166.653	.8236	31.448	1124.3	393.24
12-70-HD-35	166.700	.8219	31.464	1125.2	393.56

Am Beispiel des Methylketen wurde diskutiert, daß eine Deuterierung in der Nähe der Methylgruppe, also CH_3CDCO, zu einer Erhöhung der Rotationsbarriere von V_3 = 1177 cal/Mol (Normalspezies) auf 1206 cal/Mol führt. Substitutionen am Sauerstoff und Kohlenstoff wirkten sich nur sehr geringfügig aus. Beim Monomethylchlorgerman scheint es genau umgekehrt der Fall zu sein. Offenbar ist das von Molekül zu Molekül verschieden.

Um die mit dem Programm SPLIT 6 errechneten Hinderungspotentiale zu überprüfen, wurden mit den Programmen ONE TOP und C3IR vergleichende Berechnungen durchgeführt. Diese Programme stellen gegenüber der Störungs-

rechnung eine weitere Näherung dar, da hier der Hamilton direkt diagonalisiert wird und die Starrheit der Methylgruppenstruktur bei der internen Rotation aufgehoben werden kann.[16)]

Die mit diesen Programmen vorausberechnete Aufspaltung der A- und E-Spezies stimmen mit den gemessenen Werten am besten dann überein, wenn man ein Potential von 1180 cal/Mol annimmt (Tabelle 11).

Tabelle 11 Vorausrechnungen $\nu_A - \nu_E$ (in MHz)*)

J' - J	ONE TOP, C3IR	exp. Werte	SPLIT 6
202 101	.415	.406	.431
212 111	-.035	- **)	.320
211 110	.913	.846	.677
321 220	12.913	? **)	.755
312 211	1.007	1.010	1.003
303 202	.567	.528	.591
313 212	.244	-	.322
322 221	-11.562	?	.666
422 321	4.090	?	1.085
413 312	1.264	1.259	1.306
404 303	.657	.620	.689
414 313	.361	.340	.407
423 322	-2.229	?	.871
523 422	2.289	?	1.465
514 413	1.516	1.655	1.580
532 431	13.223	?	1.151
505 404	.681	.646	.720
533 432	-10.996	?	1.175
515 414	.435	-	.473
524 423	.114	-	1.230

*) der Normalspezies (12-74-35)
**) "-" bedeutet, daß eine Aufspaltung nicht beobachtbar war und "?" heißt, daß eine Zuordnung nicht eindeutig möglich war (s.o.).

Wie in der Tabelle 11 zu sehen ist, gibt es sehr große Differenzen in der Aufspaltung, sobald man Übergänge mit einem $K_{-1} > 1$ betrachtet. Eine erneute Untersuchung der Komponenten dieser Rotationsübergänge ergab Zweideutigkeiten in der Interpretation, da nur die A-Spezies eindeutig zuzuordnen war, die Komponenten der E-Spezies nach ONE TOP und C3IR offenbar auch von Schwingungssatelliten herühren könnten bzw. stark überlagert waren. Allerdings konnte eine Aufspaltung nach SPLIT 6 gleichfalls nicht verifiziert werden. Da dieser Befund nicht endgültig geklärt werden konnte, werden bei der weiteren Analyse nur die Linien der A-Spezies der betreffenden Übergänge berücksichtigt.

Über ein ähnliches Problem berichteten vor kurzem Turner und Cox[44], die das Spektrum von Nitrosomethan mikrowellenspektroskopisch untersucht haben. Sie machten die gleiche Beobachtung, daß allgemein die PAM-Methode (SPLIT 6) eine sehr gute Näherung darstellt für leichte Rotoren, die an einen schweren Molekülrumpf gebunden sind. Diese Näherung versagt jedoch für Übergänge $K_{-1} > 1$. Ein Vergleich mit der IAM Näherung nach Woods[60] ergab für Nitrosomethan, daß diese Methode erst oberhalb $J = 15$ und $K_{-1} = 3$ zusammenbricht.

4.4. Zentrifugalverzerrungsparameter

Molekülschwingungen und Zentrifugalkräfte beeinflussen neben der Torsion die "Struktur" eines Moleküls und stören das Rotationsspektrum des hypothetisch starren Kreisels. Veränderte Bindungsabstände und -winkel und damit modifizierte Rotationsspektren sind die Folge. Auch bei den Übergängen mit niedrigen Rotationsquantenzahlen treten bereits meßbare Zentrifugalverschiebungen der Linien auf.
Im allgemeinen ist dieser Effekt bei asymmetrischen Kreiseln größer als bei symmetrischen bzw. linearen Molekülen, bei leichteren Molekülen ausgeprägter als bei schweren.
Watson[36] hat eine Formel für den zentrifugalverzerrten Hamiltonoperator angegeben in dessen Näherung keine Rotations-Schwingungswechselwirkungen berücksichtigt werden, jedoch der Zentrifugalverzerrungsanteil gefunden werden kann:

$$\begin{aligned}\hat{H} = h\Big\{&(A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2) - \Delta_J(\hat{P}^2)^2 - \Delta_{JK}\hat{P}^2\hat{P}_a^2 \\ &- \Delta_K\hat{P}_a^4 - 2\delta_J\hat{P}^2(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) - \delta_K(\hat{P}_a^2(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) \\ &+ (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2)P_a^2)\Big\}\end{aligned}$$

In der Energieformel erhält man nach Rudolph[37] folgende Beziehung für die Zentrifugalverzerrungsparameter:

$$\begin{aligned}W = W_o &- J^2(J+1)\Delta_J - J(J+1)\langle\hat{P}_a^2\rangle\Delta_{JK} - \langle\hat{P}_a^4\rangle\Delta_K \\ &- 2J(J+1)(\langle\hat{P}_b^2\rangle - \langle\hat{P}_c^2\rangle)\delta_J \\ &- 2\left[\langle\hat{P}_a^2\rangle(\langle\hat{P}_b^2\rangle - \langle\hat{P}_c^2\rangle) + (1+\varkappa)(\varkappa-3)(\langle\hat{P}_b^4\rangle - \langle\hat{P}_b^2\rangle^2)\right]\delta_K\end{aligned}$$

Im vorliegenden Fall von Monomethylchlorgerman konnten diese Delta-Konstanten aus dem Rotationsspektrum nicht bestimmt werden, da Übergänge mit höheren Rotationsquantenzahlen nicht vermessen wurden und die gemessenen Linien nicht signifikant waren.
Es wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen, den Zentrifugalverzerrungsanteil niedriger Übergänge zu bestimmen.
Kennt man das Kraftfeld eines Moleküls, so lassen sich daraus ebenfalls Zentrifugalverzerrungsparameter, sogenannte τ-Konstanten, berechnen. Diese Ergebnisse stimmen meist sehr gut mit den quartischen Zentrifugalverzerrungsparametern, wie sie aus mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen gewonnen werden, überein. Das zeigte die Erfahrung am Methylchlorsilan.[38)]
Es wurden daher die in der Literatur bekannten

Tabelle 13 Kraftkonstanten von CH_3GeH_2Cl[35)]

f CH	(1)	4.8635
f CGe	(2)	3.0602
f GeH	(3)	2.5939
f GeCl	(4)	2.4366
f HCH	(5)	.5014
f HCGe ($\perp$ zu σ_v)	(6)	.4686
f CGeH	(7)	.4238
f CGeCl	(8)	.5650
f HGeCl	(9)	.4994
f HGeH	(10)	.4203
f HCGe ($\parallel$ zu σ_v)	(11)	.4473
f CH/CH	(12)	.0500
f GeH/GeH	(13)	.0021
f GeC/HCGe	(14)	-.0120
f HCH/HCH	(15)	-.0130

Tabelle 13 (Forts.)

f HGeCl/HGeCl	(16)	.0033
f HGeH/HGeCl	(17)	.0050
f CGeH/CGeH	(18)	-.0400
f HCGe⊥HCGe⊥	(19)	-.0358
f HCGe∥HCGe	(20)	-.0434
f Torsion	(21)	.1000 *)

*) angenommener Wert

Kraftkonstanten (Tabelle 13) verwendet. In Tabelle 12 werden eigene IR- und Ramanuntersuchungen am Monomethylchlorgerman[19] den Ergebnissen anderer Autoren[35] gegenübergestellt. Von Kivelson und Wilson[39] wurde für die τ-Konstanten folgender von dem Kraftfeld und der Molekülstruktur abhängiger Ausdruck angegeben:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{-1}{I_\alpha^e I_\beta^e I_\gamma^e I_\delta^e} \sum_{ij}^{3n-6} \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial R_i}\right)_e \left(F^{-1}\right)_{ij} \left(\frac{\partial I_{\gamma\delta}}{\partial R_j}\right)_e$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = x,y,z; F = Kraftkonstantenmatrix

Die mit dem Programm NCA[62] danach berechneten Zentrifugalverzerrungsparameter ergeben durch einfache Linearkombination die von Watson eingeführten Delta-Konstanten.[23] In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 14 Zentrifugalverzerrungsparameter (Delta-Konstanten in GHz)

Δ_J	Δ_{JK}	Δ_K	δ_J	δ_K
0.14734E-5	-.24532E-5	.63128E-4	.44104E-6	.62035E-5

Tabelle 12 Schwingungsspektrum von Monomethylchlorgerman

- eigene Werte -							- nach Drake, Hemmings 35)			
IR (g)	RAMAN (g)	RAMAN (fl)	$I_{\parallel}$	$I_{\perp}$	IR (g)	RAMAN (fl)		Zuordnung	
		3050 vw							
					3013 w			ν_{12}	asym.CH_3-stretch
3009 w					3010 shw				
2999		2998 w	1.0	0.3	3003	2998 dp w		ν_1	asym.CH_3-stretch
2992					2996				
2939 w					2943 w				
2931	2933 m				2936			ν_2	sym.CH_3-stretch
2924		2922 s	10.8	0.3	2930	2922 p m			
					2833 vw				
2106 vs					2109 s			ν_{13}	GeH_2-stretch
2102	2103 vs				2105 s				
2095	2087	2097 vs	12.9	1.1	2097	2092 p s		ν_3	GeH_2-stretch
1420 w		1414 vw	2.2	2.2	1421 w	1420 dp w		ν_4,ν_{14}	CH_3-deform.
1264 w									
1255	1257 w	1252 m	11.9	1.1	1257 w	1250 p m		ν_5	CH_3-deform.
1250									
1228 vw									
1220									
1213									
883 m					883 m				
869 s	877 vw	868 s	12.8	6.0	868	865 p m		ν_6	GeH_2-sciss.bending
862 s					863 shm			ν_{15}	CH_3-rocking
854 s					854 s				
845		844 sh	3.6	1.8	846			ν_9	CH_3-rocking
840					840				
805 m									
725 m		723 m	4.6	2.8	726 s	715 p m		ν_{16}	GeH_2-twisting
716					717				
711		637 s	10.6	5.2	711			ν_7	GeH_2-wagging
621 m					625 m				
613	615 s	615 vs	18.0	2.7	616	618 p s		ν_{10}	Ge-C-stretch
605	604 m				608				
461 m		470 w	4.4	3.3	463 w	458 dp m		ν_{17}	GeH_2-rocking
419 m					421 s				
412	412 m				415				
404		380 vs	10.1	1.5	406	383 p s		ν_8	Ge-Cl-stretch
	173 w	178 s	3.4	2.4		181 p s		ν_{11}	C-Ge-Cl-winkeldeform

4.5.Rotationskonstanten

Unter Verwendung der im letzten Kapitel ermittelten Zentrifugalverzerrungsparameter wurden die Rotationsübergänge von 24 Molekülspezies an die Rotationskonstanten A, B und C angepaßt (Programm VT 21). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Tabellen 15,16,17 18 und 19 zusammengefaßt.Für die A- und E-Spezies wurden zunächst jeweils getrennt pseudostarre Rotationskonstanten berechnet, die anschließend gemittelt werden können (Tabelle 18):

$$A_x = \frac{h^2}{2I_x} = 1/3\,(A_{vA} + 2A_{vE}).$$

Folgende Bemerkungen mussen über die Linienauswahl und Fehlerquellen gemacht werden:

1. Es wurde nur ein a-Spektrum des R-Zweiges gefunden und ausgewertet. Ein b-Spektrum war nicht beobachtbar. Der Intensitätsunterschied zwischen a- und b-Linien sollte mindestens den Faktor 10 betragen. Aus diesen Gründen ist die A-Rotationskonstante relativ schlecht bestimmt, da die gemessenen Linien für die A-Konstante nicht sehr signifikant sind, wie auch die Funktionalmatrix am Beispiel der Normalspezies 12-74-35 (Tabelle16) zeigt. Für die angegebenen Fehler in A heißt das aber, daß sie größer sein können, als es nach der Anpassungsrechnung scheint.
2. Modellfehler treten sicher dann immer auf, wenn die benutzten Näherungen und Formeln die Meßergebnisse nicht mehr korrekt wiedergeben. Wie schon am Beispiel der internen Rotation zu sehen war, kommt es zu erheblichen Widersprüchen bei Verwendung verschiedener Modelle. Ein Modellfehler dürfte sicher auch in den verwendeten Zentrifugalverzerrungsparametern liegen, da diese nicht direkt aus dem Mikrowellenspektrum ermittelt und für alle Isotope als gleich angenommen wurden.

Tabelle 15 Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

J' - J		12-74-35			12-72-35			12-70-35		
		ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101	A	12111.59	.01	.01	12147.69	.01	.01	12185.10	-.01	.01
	E	12111.20	-.01	.03	12147.29	.00	.03	12184.68	.03	.03
212 111	A	11491.76	-.13	.01	11528.39	-.05	.01	11566.47	-.02	.02
	E		-.25	.05		-.20	.05		-.17	.05
211 110	A	12813.53	.03	.01	12848.20	.04	.01			
	E	12812.68	.13	.05	12847.34	.16	.04			
321 220	A	18391.70	.06	.01	18443.66	.03	.01			
	E									
312 211	A	19193.77	-.01	.02	19246.01	.05	.02	19300.09	.02	.02
	E	19192.76	-.09	.07	19245.00	-.03	.06	19299.03	.01	.08
303 202	A	18065.88	-.00	.01	18121.01	.01	.02	18178.19	-.02	.02
	E	18065.35	.01	.04	18120.46	.05	.04	18177.69	-.00	.05
313 212	A	17212.54	-.03	.02						
	E		-.19	.07						
322 221	A	18228.89	-.04	.01	18282.41	-.02	.01	18338.03	-.17	.02
	E									
422 321	A	24673.68	.02	.03	24741.51	.07	.02	24811.71	.04	.04
	E									
413 312	A	25539.81	.02	.03	25610.10	-.01	.02	25682.79	-.02	.04
	E	25538.55	-.13	.09	25608.81	-.11	.08	25681.52	-.14	.10
404 303	A	23904.17	.03	.02	23979.43	-.01	.02	24057.44	.06	.03
	E	23903.55	.12	.07	23978.77	.11	.06	24056.80	.16	.08
414 313	A	22905.70	-.03	.03	22979.90	-.07	.02	23056.87	-.04	.04
	E	22905.36	.13	.09	22979.53	.07	.09	23056.48	.12	.10
423 322	A	24273.07	.00	.01	24344.75	.03	.01	24419.05	.03	.02
	E									
523 422	A	31065.44	.04	.04	31148.55	.05	.03	31234.42	.01	.05
	E	31063.74	.23	.16	31146.84	.18	.14	31232.75	.15	.17
514 413	A	31836.72	-.13	.03	31925.52	-.14	.03	32017.38	-.12	.05
	E	31835.06	-.17	.11	31923.91	-.20	.10	32015.78	-.18	.13
505 404	A	29604.83	.07	.04	29701.17	-.00	.03	29801.15	.05	.05
	E	29604.21	.23	.13	29700.54	.19	.12	29800.51	.22	.14
515 414	A	28565.31	-.01	.03	28658.58	.00	.03	28755.54	.08	.05
	E		-.18	.11		-.23	.11		-.32	.13
533 432	A	30505.96	-.02	.02	30594.12	-.05	.02	30685.25	.07	.03
	E									
524 423	A	30289.88	.06	.02	30380.05	.03	.01	30473.41	.09	.02
	E									

Tabelle 15 (Forts.) Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

J' - J		12-74-37			12-72-37			12-70-37		
		ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101	A	11740.42	.01	.01	11777.91	.01	.01	11816.80	-.09	.02
	E	11740.06	.02	.02	11777.58	.01	.02	11816.48	-.09	.02
212 111	A	11152.89	-.03	.01	11190.77	-.07	.01			
	E		-.17	.03		-.15	.04			
321 220	A	17809.25	.04	.02						
	E									
312 211	A	18577.30	.06	.02	18632.29	.01	.02	18689.03	.03	.02
	E	18576.43	.05	.05	18631.41	-.00	.06	18688.16	.03	.06
303 202	A	17520.69	.00	.01	17577.69	.01	.01	17636.81	-.04	.04
	E	17520.19	.01	.03	17577.26	-.02	.03	17636.34	-.03	.03
313 212	A	16707.17	.02	.01	16764.19	-.06	.02	16823.16	.00	.03
	E		-.18	.05		-.16	.05		-.17	.05
322 221	A	17665.07	-.05	.01						
	E									
422 321	A	23880.42	.03	.03				24025.77	.01	.03
	E									
413 312	A	24724.15	-.02	.02	24797.75	.06	.02	24873.96	-.01	.03
	E	24722.97	-.01	.06	24976.61	.02	.07	24872.80	-.00	.07
404 303	A	23197.59	.02	.02	23275.01	-.03	.03	23355.29	-.06	.02
	E	23196.96	.04	.05	23274.44	.03	.05	23354.64	.04	.02
414 313	A	22236.88	-.08	.02	22313.03	.03	.02	22392.09	.03	.03
	E	22236.49	.07	.06		.01	.07			.07
423 322	A	23524.97	.01	.01	23599.55	.00	.02	23676.72	-.00	.01
	E									
514 413	A	30827.73	-.04	.02	30920.58	-.03	.03	31016.54	.02	.03
	E	30826.28	-.02	.07	30919.10	-.02	.08	31015.11	.02	.08
505 404	A	28750.16	.03	.03	28848.73	.00	.04	28951.03	.04	.03
	E	28749.56	-.05	.09	28848.16	-.05	.11	28950.45	-.03	.11
515 414	A	27736.31	.04	.02	27832.07	.06	.03	27931.48	-.00	.03
	E	27735.94	.12	.07	27831.75	.25	.08	27931.10	.22	.08
524 423	A	29360.73	-.02	.01	29454.34	-.02	.02	29551.20	.02	.02
	E									

Tabelle 15 (Forts.) Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

	CH_2D-74-35,as			CH_2D-72-35,as			CH_2D-70-35,as		
J' - J	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101 $\frac{A}{E}$	11847.95	-.01	.01	11881.31	-.02	.01	11915.82	.02	.01
212 111 $\frac{A}{E}$	11218.88	-.12	.02	11253.15	-.03	.01	11288.78	-.04	.02
312 211 $\frac{A}{E}$	18828.20	.03	.03	18875.38	.01	.02	18924.17	.00	.03
303 202 $\frac{A}{E}$	17653.62	.05	.02	17705.09	-.01	.01	17758.34	.04	.02
313 212 $\frac{A}{E}$	16799.20	-.05	.02	16851.05	-.04	.02	16904.83	-.03	.04
422 321 $\frac{A}{E}$	24219.26	-.01	.03	24279.89	-.01	.02	24342.54	.01	.05
413 312 $\frac{A}{E}$	25043.02	.07	.03	25106.74	.02	.03	25172.49	.15	.04
404 303 $\frac{A}{E}$	23326.21	.06	.03	23397.22	-.06	.02	23470.68	.03	.03
414 313 $\frac{A}{E}$	22347.68	-.06	.03	22417.40	-.06	.02	22489.71	-.04	.05
423 322 $\frac{A}{E}$	23754.22	-.02	.02	23820.25	-.07	.01			
523 422 $\frac{A}{E}$	30525.05	.06	.05	30598.59	.09	.03			
505 404 $\frac{A}{E}$	28845.97	.03	.05	28937.64	-.07	.03	29032.66	.01	.06
515 414 $\frac{A}{E}$	27858.01	.08	.04	27945.96	.09	.03			
524 423 $\frac{A}{E}$	29632.78	-.03	.02	29715.95	.00	.02	29802.11	.04	.03

Tabelle 15 (Forts.) Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

	CH_2D-74-35,sy			CH_2D-72-35,sy			CH_2D-70-35,sy		
J' - J	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101	11618.79	.02	.01	11649.57	-.05	.01	11681.36	-.08	.01
211 110	12277.41	.03	.01	12305.94	.04	.01	12335.43	.03	.02
321 220	17629.12	-.03	.02	17672.55	-.02	.02	17717.45	.01	.03
312 211	18392.33	.07	.02	18435.57	-.03	.02	18480.09	-.01	.02
303 202	17337.22	.06	.01	17384.47	.04	.01	17433.31	.07	.01
313 212	16528.01	.01	.02	16576.14	.02	.02	16626.03	.01	.02
422 321	23641.49	.04	.03						
413 312	24476.93	.02	.03	24535.09	.01	.02	24595.12	.04	.03
404 303	22951.46	-.08	.02	23016.40	-.02	.02	23083.65	.02	.03
414 313	21997.51	-.01	.03	22062.18	-.00	.02	22129.17	.03	.03
423 322	23282.23	-.02	.02	23343.13	-.06	.02	23406.15	-.16	.02
514 413	30517.77	-.06	.03	30591.56	-.04	.03	30667.73	.03	.04
505 404	28440.23	.06	.04	28524.50	-.20	.04	28611.36	-.05	.05
515 414	27436.67	.00	.03	27518.23	-.02	.03	27602.69	.04	.04
524 423	29056.86	-.08	.02	29133.43	-.02	.02	29212.71	-.02	.02

Tabelle 15 (Forts.) Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

	CH_2D-74-37,as			CH_2D-72-37,as			CH_2D-70-37,as		
J' - J	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101 $\frac{A}{E}$	11490.21	.00	.01	11524.98	-.04	.01			
211 111 $\frac{A}{E}$	12172.65	.01	.01	12205.60	.04	.01	12239.69	.04	.02
312 211 $\frac{A}{E}$	18231.38	.01	.02	18281.17	.00	.02	18332.54	.11	.02
303 202 $\frac{A}{E}$	17130.33	.04	.01	17183.49	.02	.01	17238.57	.03	.02
313 212 $\frac{A}{E}$	16313.54	-.02	.02	16366.93	-.01	.02	16422.35	-.06	.03
422 321 $\frac{A}{E}$	23445.98	.12	.02	23510.37	.07	.02	23576.92	.00	.03
413 312 $\frac{A}{E}$	24254.52	-.02	.02				24390.88	-.05	.03
404 303 $\frac{A}{E}$	22651.27	.04	.02	22724.13	-.02	.02	22799.63	.02	.03
414 313 $\frac{A}{E}$	21705.67	-.02	.03	21777.38	-.06	.02	21851.68	-.02	.04
423 322 $\frac{A}{E}$	23032.26	-.02	.01	23101.11	-.11	.01			
523 422 $\frac{A}{E}$	29534.79	-.05	.04	29613.19	.07	.03	29694.26	.03	.05
514 413 $\frac{A}{E}$	30225.98	-.07	.03	30310.87	-.06	.03	30398.75	-.09	.04
505 404 $\frac{A}{E}$	28033.08	.02	.03	28126.66	-.05	.03	28223.69	.05	.04
515 414 $\frac{A}{E}$	27063.62	-.06	.03	27153.80	.01	.03			
524 423 $\frac{A}{E}$	28737.01	.05	.02	28823.59	.01	.02			

Tabelle 15 (Forts.) Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

			13-74-35			13-72-35			13-70-35		
J'	J		ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202	101	A	11895.99	-.01	.01	11929.34	-.04	.01	11963.87	-.05	.01
		E	11895.64	-.02	.02	11928.96	-.02	.02	11963.46	-.00	.02
212	111	A	11275.94	.05	.01	11310.42	-.10	.02	11346.04	-.11	.01
		E		-.09	.02		-.26	.03		-.26	.03
312	211	A	18874.34	.08	.02	18921.64	.05	.03	18970.59	-.03	.02
		E	18873.45	.00	.04	18920.82	-.09	.05	18969.69	-.10	.05
303	202	A	17738.26	-.00	.01	17789.54	-.04	.02	17842.63	-.04	.01
		E	17737.78	.02	.02	17789.06	-.00	.03	17842.16	-.02	.03
313	212	A	16888.02	.02	.02	16939.84	.00	.02	16993.55	.02	.02
		E		-.18	.03		-.21	.04		-.17	.04
422	321	A	24260.70	.06	.03	24321.90	.00	.04	24385.21	.00	.03
		E									
413	312	A	25111.61	.08	.03	25175.35	.07	.04	25241.23	.08	.03
		E	25110.55	-.10	.06	25174.30	-.11	.07	25240.13	-.06	.06
404	303	A	23460.30	-.05	.02	23530.83	-.09	.02	23603.79	-.03	.02
		E	23459.69	.11	.03	23530.25	.05	.04	23603.24	.10	.04
414	313	A	22471.33	-.03	.02	22540.86	.03	.03	22613.09	-.01	.03
		E	22471.03	.05	.05	22540.57	.08	.06	22612.85	.02	.05
423	322	A	23844.03	-.08	.02	23910.09	-.12	.02	23978.45	-.11	.02
		E									
523	422	A	30556.33	-.02	.04	30630.53	.04	.05	30707.41	.01	.04
		E	30554.65	.08	.09	30628.81	.16	.11	30705.69	.10	.10
514	413	A	31297.31	-.07	.04	31378.08	.05	.05	31461.73	.04	.04
		E	31295.83	-.05	.07	31376.70	-.01	.09	31460.34	-.02	.08
505	404	A	29040.82	-.08	.03	29131.80	-.12	.04	29225.96	-.03	.03
		E	29040.24	.16	.06	28131.18	.18	.07	29225.44	.19	.06
515	414	A	28019.93	.01	.03	28107.65	-.00	.04	28198.69	-.03	.03
		E	28019.53	.18	.06	28107.27	.14	.07	28198.31	.14	.06
524	423	A	29751.42	-.03	.02	29834.65	-.10	.03	29225.96	-.03	.03
		E									
606	505	A	34482.98	.09	.04	34594.93	-.11	.06	34711.13	.00	.04
		E		-.08	.09		-.03	.10		-.10	.09
616	515	A	33530.77	.03	.03	33636.87	-.11	.05	33747.01	-.13	.04
		E		-.16	.07		-.11	.08		-.05	.08

Tabelle 15 (Forts.) Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

			13-74-37			13-72-37			13-70-37		
J'	J		ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202	101	A	11534.06	.03	.01	11568.69	.07	.03	11604.68	-.05	.01
		E	11533.78	-.01	.02	11568.44	.02	.02	11604.37	-.05	.02
212	111	A	10946.04	-.12	.02	10981.42	-.06	.04	11018.03	.02	.02
		E		-.23	.04		-.18	.03		-.08	.03
312	211	A	18272.44	.07	.02	18322.45	.01	.06			
		E	18271.64	.02	.06	18321.62	.01	.04			
303	202	A	17207.30	-.03	.01	17260.28	-.02	.03	17315.22	-.06	.01
		E	17206.86	.01	.03	17259.85	.07	.04	17314.73	.04	.03
313	212	A	16395.81	.02	.02	16449.08	.14	.06	16504.56	-.04	.04
		E		-.14	.06		-.03	.04		-.16	.05
422	321	A	23484.81	.07	.03						
		E									
413	312	A	24315.49	.00	.03	24382.54	.07	.07	24451.85	.04	.04
		E	24314.50	-.09	.08	24381.56	-.01	.04	24450.87	-.09	.08
404	303	A	22772.98	.02	.02	22845.43	-.11	.04	22920.54	-.11	.02
		E	22772.42	.16	.05	22844.87	.06	.03	22919.96	.08	.04
414	313	A	21820.02	.01	.03				21965.76	.06	.03
		E		-.16	.07					-.07	.06
423	322	A	23114.26	-.00	.02	23183.02	.10	.06	23254.29	.01	.02
		E									
523	422	A	29563.72	.06	.04						
		E	29562.32	.13	.12						
514	413	A	30313.17	-.09	.04	30397.97	-.05	.09	30485.58	.01	.04
		E	30311.92	-.12	.09	30396.71	-.02	.05	30484.20	.07	.09
505	404	A	28210.46	-.00	.03	28303.38	-.24	.07			
		E	28209.94	.20	.70	28302.87	-.06	.04			
515	414	A	27213.11	-.02	.04	27303.24	-.08	.10	27396.56	.00	.04
		E	27212.79	.13	.09	27302.89	.08	.06	27396.25	.19	.08
524	423	A	28845.43	-.13	.02						
		E									
606	505	A	33519.16	.09	.05	33632.62	.20	.11	33751.18	.04	.06
		E		-.09	.11		.01	.07		-.06	.11

Tabelle 15 (Forts.) Rotationsübergänge (Frequenzen in MHz)

		12-74-HD-35			12-72-HD-35			12-70-HD-35		
J' - J		ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ	ν_g	$\nu_b-\nu_g$	σ
202 101	A	11972.78	-.00	.01	12007.22	.01	.01	12042.91	.02	.01
	E	11972.46	-.05	.03	12006.87	-.02	.03	12042.59	-.04	.03
212 111	A	11369.57	-.16	.03	11404.46	-.21	.02	11404.57	-.14	.02
	E		-.25	.06		-.31	.06		-.22	.05
312 211	A	18964.33	.13	.04	19014.53	.03	.03			
	E	18963.40	-.15	.08	19013.48	.01	.08			
303 404	A	17853.93	-.04	.02	17906.46	-.02	.02	17960.86	-.04	.03
	E	17853.44	-.03	.05	17905.95	-.01	.05	17960.37	.04	.04
313 212	A	17028.43	-.15	.04	17080.83	-.07	.03	17135.29	-.04	.03
	E		-.27	.08		-.21	.08		-.15	.07
422 321	A	24412.25	-.05	.05	24477.33	-.01	.04	24544.67	.07	.03
	E									
413 312	A	25231.60	.04	.05	25299.13	.00	.04	25368.86	.04	.03
	E	25230.37	-.10	.10	25297.89	-.16	.10	25367.64	-.15	.09
404 303	A	23615.51	-.00	.04	23687.06	-.01	.03	23761.20	.01	.03
	E	23614.92	.08	.08	23686.45	.07	.08	23760.58	.01	.07
423 322	A	23997.37	-.01	.03	24065.91	-.08	.02	24136.83	-.07	.02
	E									
523 422	A	30743.30	.30	.08	30823.26	.03	.06	30906.03	-.01	.05
	E	30741.57	.26	.17	3082 .46	.25	.17	30904.31	.21	.15
514 413	A	31447.39	-.15	.06	31532.50	-.02	.06	31620.67	-.03	.04
	E	31445.69	-.09	.13	31530.93	-.14	.13	31619.01	-.12	.12
505 404	A	29237.27	.02	.07	29328.61	.01	.05	29423.30	.03	.04
	E	29236.58	.25	.14	29327.90	.25	.14	29422.64	.20	.12
515 414	A	28254.36	.11	.07	28342.76	.12	.05	28434.67	.03	.04
	E		-.01	.14		-.02	.14		-.07	.12
524 423	A	29943.24	.11	.04	30029.32	.06	.03	30118.48	.04	.02
	E									

Die Größe der Linienverschiebung aufgrund der Zentrifugalverzerrung kann aus Tabelle 19 für das Molekül 12-74-35 abgelesen werden.
Die schlechtere Anpassung der E-Spezies durch das Programm VT 21 ist wahrscheinlich ebenfalls auf Modellfehler (Störungsrechnung) rückführbar.
Insgesamt wurde davon ausgegangen, daß die Störungen aufgrund der Kernquadrupolkopplung, der internen Rotation und der Zentrifugalverzerrung sich additiv verhalten und separiert behandelt werden können.

Tabelle 16 Funktionalmatrix (12-74-35)*)

N	DF/DA	DF/DB	DF/DC
1	0.51262E-02	0.18735E+01	0.21214E+01
2	0.0	0.10000E+01	0.30000E+01
3	0.58208E-10	0.30000E+01	0.10000E+01
4	-0.20118E-01	0.34995E+01	0.25206E+01
5	0.34214E-02	0.44169E+01	0.15796E+01
6	0.20118E-01	0.25005E+01	0.34794E+01
7	0.30219E-02	0.14244E+01	0.45726E+01
8	0.58208E-10	0.30000E+01	0.30000E+01
9	-0.43886E-01	0.51099E+01	0.29340E+01
10	0.11518E-01	0.57236E+01	0.22649E+01
11	0.47904E-01	0.27912E+01	0.51609E+01
12	0.91335E-02	0.17680E+01	0.62229E+01
13	0.39984E-02	0.39014E+01	0.40946E+01
14	-0.75509E-01	0.69856E+01	0.30899E+01
15	0.26797E-01	0.68655E+01	0.31077E+01
16	0.87044E-01	0.27309E+01	0.71820E+01
17	0.18539E-01	0.20196E+01	0.79619E+01
18	-0.13709E-01	0.53614E+01	0.46523E+01
19	0.11380E-01	0.47191E+01	0.52695E+01

*) Reihenfolge der Übergänge entspricht Tabelle 15, A-Spezies

Tabelle 17 Rotationskonstanten (in MHz)

		A		B		C	
12-74-35	A	11021.453	.49	3368.661	.006	2707.655	.006
	E	11020.571	1.72	3368.394	.019	2707.704	.019
12-72-35	A	11086.690	.43	3377.076	.005	2717.087	.005
	E	11085.810	1.64	3376.815	.018	2717.125	.019
12-70-35	A	11154.919	.70	3385.756	.008	2726.897	.008
	E	11154.656	1.95	3385.499	.021	2726.934	.022
12-74-37	A	10982.281	.47	3256.131	.004	2632.243	.004
	E	10979.112	1.67	3255.925	.012	2632.266	.012
12-72-37	A	11046.297	.68	3265.083	.005	2641.870	.005
	E	11041.743	2.03	3264.868	.015	2641.919	.014
12-70-37	A	11116.469	.53	3274.311	.004	2651.865	.004
	E	11111.630	2.05	3274.102	.014	2651.910	.014
CH_2D-74-35,as		10140.481	.50	3312.534	.007	2635.410	.007
CH_2D-72-35,as		10202.434	.37	3319.934	.006	2644.394	.005
CH_2D-70-35,as		10268.444	.34	3327.556	.005	2653.734	.005
CH_2D-74-35,sy		10813.107	.60	3224.870	.005	2602.901	.005
CH_2D-72-35,sy		10882.400	.68	3231.587	.005	2611.295	.005
CH_2D-70-35,sy		10955.357	.91	3238.509	.007	2620.008	.007
CH_2D-74-37,as		10101.884	.41	3203.168	.005	2563.232	.005
CH_2D-72-37,as		10164.035	.37	3211.108	.005	2572.390	.005
CH_2D-70-37,as		10231.395	.54	3219.303	.007	2581.897	.008
13-74-35	A	10684.340	.41	3316.067	.006	2653.307	.005
	E	10685.014	.88	3315.837	.012	2653.336	.010
13-72-35	A	10751.704	.57	3323.506	.008	2662.270	.007
	E	10752.914	1.04	3323.280	.014	2662.294	.012
13-70-35	A	10822.128	.46	3331.184	.006	2671.581	.006
	E	10823.440	.98	3330.954	.013	2671.609	.012
13-74-37	A	10643.851	.53	3206.051	.007	2579.956	.007
	E	10644.207	1.25	3205.850	.016	2579.985	.016
13-72-37	A	10706.472	1.49	3214.038	.015	2589.106	.016
	E	10707.019	1.93	3213.847	.009	2589.129	.010
13-70-37	A	10778.518	.67	3222.255	.007	2598.597	.006
	E	10778.998	1.42	3222.046	.015	2598.634	.013
12-74-HD-35	A	10345.179	.77	3326.845	.010	2680.853	.011
	E	10343.090	1.75	3326.582	.022	2680.912	.023
12-72-HD-35	A	10398.898	.69	3334.986	.009	2689.756	.009
	E	10397.387	1.77	3334.725	.022	2689.808	.023
12-70-HD-35	A	10454.530	.55	3343.387	.008	2699.015	.008
	E	10452.213	1.56	3343.123	.021	2699.076	.020

Tabelle 18 (A,E)-Rotationskonstanten

	A	B	C
12-74-35	11020.864	3368.483	2707.688
12-72-35	11086.103	3376.902	2717.112
12-70-35	11154.744	3385.585	2726.922
12-74-37	10980.168	3255.994	2632.258
12-72-37	11043.261	3264.939	2641.903
12-70-37	11113.243	3274.172	2651.895
13-74-35	10684.789	3315.914	2653.326
13-72-35	10752.511	3323.355	2662.286
13-70-35	10823.003	3331.031	2671.600
13-74-37	10644.088	3205.917	2579.975
13-72-37	10706.837	3213.911	2589.121
13-70-37	10778.838	3222.116	2598.622
12-74-HD-35	10343.786	3326.670	2680.892
12-72-HD-35	10397.891	3334.812	2689.791
12-70-HD-35	10452.985	3343.211	2699.056

3. Auch in der Auswertung stecken noch gewisse Fehler, die davon herrühren können, daß Linienkomponenten nicht vollständig aufgelöst, oder von Schwingungssatelliten überlagert bzw. durch den Stark-Effekt tangiert waren. Derartige systematische Meßfehler können in die Bestimmung der hypothetischen ν_0- Schwerpunktfrequenzen ebenfalls eingehen. Bei dem gegenwärtigen Stand der Analyse kann nicht eindeutig entschieden werden, was im einzelnen die Ursache der Differenzen von gemessenen und berechneten Werten ist. Dennoch sind die ermittelten Rotations - konstanten in Anbetracht der verschiedenen sich überlagernden Effekte sicher befriedigend und nur durch einen höheren Aufwand zu verbessern.

Tabelle 19 Beiträge zur Linienverschiebung durch Zentrifugalverzerrung

J' - J	ν_z (in KHz) *)
202 101	41
212 111	- 2
211 110	76
321 220	132
312 211	220
303 202	128
313 212	50
322 221	100
422 321	376
413 312	483
404 303	277
414 313	162
423 322	276
523 422	815
514 413	896
505 404	489
515 414	349
533 432	551
524 423	567

*) der Normalspezies (12-74-35)

5.Mikrowellenstruktur

Stellt die Mikrowellenspektroskopie eine der genauesten Methoden dar, die Geometrie freier Moleküle zu bestimmen, so ist prinzipiell eine exakte Festlegung der Molekülstruktur aufgrund der quantenmechanischen Unschärfe bedingten "Unbestimmtheit" von Atomkoordinaten in einem Molekülsystem nicht möglich.
Man beschäftigt sich daher mit Koordinatenmittelwerten, durchschnittlichen und "wahrscheinlichsten" Strukturen, wobei man der Gleichgewichtsstruktur r_e im Potentialminimum, also für den hypothetisch schwingungsfreien Zustand, eine fundamentale Bedeutung beimißt.
Bei Molekülen mit mehreren Atomen muß dazu die Energiehyperfläche als Funktion molekülfester Atomkoordinaten bekannt sein, was weiter kompliziert werden kann durch Effekte wie "interne Rotation","Inversion", "Ring-Puckering" etc.
Eine Übersicht über Strukturdefinitionen und ihre physikalische Signifikanz findet man bei Kuchitsu und Cyvin.[40)]
In der vorliegenden Arbeit werden die mit dem mikrowellenspektroskopischen Material unmittelbar zugänglichen r_o-und r_s-Strukturdefinitionen verwendet und auf ihnen beruhende Strukturanpassungsverfahren diskutiert.
Eine Korrektur der Rotationskonstanten um die harmonischen Glieder der Potentialfunktion ist auf der Grundlage des oben angeführten Kraftfeldes prinzipiell möglich. Eine derartige r_z-Strukturrechnung wurde jedoch nicht durchgeführt.

5.1.Die vollständige r_s-Struktur

Mit Hilfe der Kraitchman-Methode [41)] lassen sich aus den Differenzen der Trägheitsmomente I_a, I_b und I_c

einer "Mutter"-spezies und "Tochter"-spezies direkt die Koordinaten des substituierten Atoms im Hauptträgheitsachsensystem berechnen. Im Monomethylchlorgerman konnte jedes Atom wenigstens einmal substituiert werden. Damit war eine vollständige r_s-Strukturaufklärung möglich.
Die Kraitchman-Gleichungen für den nichtplanaren asymmetrischen Kreisel lauten:

$$x^2 = \frac{1}{2}\mu(\Delta I_y+\Delta I_z-\Delta I_x)\left(1+\frac{\Delta I_z+\Delta I_x-\Delta I_y}{I_x-I_y}\right)\left(1+\frac{\Delta I_x+\Delta I_y-\Delta I_z}{I_x-I_z}\right)$$

$$y^2 = \frac{1}{2}\mu(\Delta I_z+\Delta I_x-\Delta I_y)\left(1+\frac{\Delta I_x+\Delta I_y-\Delta I_z}{I_y-I_z}\right)\left(1+\frac{\Delta I_y+\Delta I_z-\Delta I_x}{I_y-I_x}\right)$$

$$z^2 = \frac{1}{2}\mu(\Delta I_x+\Delta I_y-\Delta I_z)\left(1+\frac{\Delta I_y+\Delta I_z-\Delta I_x}{I_z-I_x}\right)\left(1+\frac{\Delta I_z+\Delta I_x-\Delta I_y}{I_z-I_y}\right)$$

mit μ = reduzierte Masse und ΔI = Differenz der Trägheitsmomente "Tochter" - "Mutterspezies".
Wie Costain[42] zeigen konnte liegt die r_s-Struktur in einfachen Systemen, wie beispielsweise bei Cyaniden, näher bei der Gleichgewichtsstruktur r_e als die r_o-Struktur. Obwohl den r_s- als auch den r_o - Strukturparametern keine physikalische Realität zukommt, sie rein "operationelle" Begriffe darstellen, wird ihnen im Fall der r_s-Strukturdefinition eine weitgehende Strukturinformation nachgesagt.
Nimmt man für Monomethylchlorgerman C_s-symmetrie an, so kommt man mit weniger Rotationskonstanten aus.

Zur Bestimmung der Atompositionen in der Symmetrieebene wurden deshalb nur die Differenzen der Trägheitsmomente in der Symmetrieebene verwendet. In der Tabelle 20 a-c sind die aus einfacher Substitution berechneten Kraitchman-Koordinaten der A-, E- und gemittelten (A,E)-Spezies festgehalten. Hieraus können nun r_s - Strukturparameter von Monomethylchlorgerman berechnet und mit den Werten verschiedener Isotopenkombinationen auf ihre Konsistenz hin überprüft werden. Tabelle 21 faßt die Ergebnisse für einige Rechnungen zusammen. Für die Normalspezies, CH_3GeH_2Cl, wurden drei unabhängige vollständige Strukturen nach der r_s-Methode berechnet, wobei für jedes Germaniumisotop zwei Bestimmungsmöglichkeiten vorlagen. Die Unterschiede in den Strukturparametern sind bei Verwendung der ^{35}Cl-Isotope sehr gering und betragen 3×10^{-3} Å bei den Abständen. Die Bestimmung bei Verwendung der ^{37}Cl-Spezies als "Mutter"-Molekül führte zu nicht mehr ganz so konsistenten Ergebnissen. Die Parameter lieger aber noch innerhalb ihrer Fehlergrenzen. Der Vergleich einiger ausgewählter Ge-Cl-Abstände in Tabelle 21 a zeigt, daß die Bandbreite von Abstandsbestimmungen auch größere Fehler als 3×10^{-3} Å einschließen kann, sobald man verschieden isotopierte Molekülsysteme miteinander vergleicht. Diese Differenzen in den Parametern waren zu erwarten, da die r_s-Struktur nicht isotopeninvariant ist und nicht nur die Differenzen der Trägheitsmomente von Mutter- und Tochtermolekül eingehen, sondern auch die Trägheitsmomente der jeweiligen Mutterspezies.

Nach einem neuen Verfahren, das kürzlich veröffentlicht wurde,[43] können r_s - Strukturen auch durch simultane Mehrfachsubstitutionen bestimmt werden. Es wurden die kartesischen Koordinaten an die 72 Rotationskonstanten der A-,E- und (A,E)-Spezies angepaßt (Programm RSSTR). Da bei dieser Bestimmungsmethode nicht mehr die Differenzen der Trägheitsmomente und die Trägheitsmomente einer Mutterspezies eingehen, tritt auch keine Isotopenabhängig-

Tabelle 20 a. r_s-Koordinaten (in Å), A - Spezies

Ge-Koordinaten

x	y	z	subst. Atome
-0.42954	0.36380	0.0	12-74/72-35
-0.42950	0.36324	0.0	12-74/70-35
-0.43525	0.36987	0.0	12-72/70-35
-0.43534	0.37100	0.0	12-72/74-35
-0.44124	0.37788	0.0	12-70/74-35
-0.44112	0.37732	0.0	12-70/72-35
-0.45831	0.36167	0.0	12-74/72-37
-0.45818	0.36547	0.0	12-74/70-37
-0.46417	0.37642	0.0	12-72/70-37
-0.46445	0.36885	0.0	12-72/74-37
-0.47056	0.38026	0.0	12-70/74-37
-0.47040	0.38402	0.0	12-70/72-37
-0.41039	0.38136	0.0	13-74/72-35
-0.41054	0.38075	0.0	13-74/70-35
-0.41609	0.38749	0.0	13-72/70-35
-0.41579	0.38872	0.0	13-72/74-35
-0.42147	0.39572	0.0	13-70/74-35
-0.42162	0.39511	0.0	13-70/72-35
-0.43977	0.36916	0.0	13-74/72-37
-0.43956	0.37787	0.0	13-74/70-37
-0.44509	0.39354	0.0	13-72/70-37
-0.44557	0.37631	0.0	13-72/74-37
-0.45118	0.39278	0.0	13-70/74-37
-0.45092	0.40130	0.0	13-70/72-37
-0.42781	0.35185	0.0	12-74/72-HD-35
-0.42781	0.35059	0.0	12-74/70-HD-35
-0.43361	0.35624	0.0	12-72/70-HD-35
-0.43359	0.35877	0.0	12-72/74-HD-35
-0.43953	0.36464	0.0	12-70/74-HD-35
-0.43955	0.36337	0.0	12-70/72-HD-35

Tabelle 20 a. r_s-Koordinaten (in Å), A - Spezies

x	y	z	subst. Atome
Ge-Koordinaten			
-0.40978	0.38536	0.0	CH_2D-74/72-35,as
-0.40975	0.38663	0.0	CH_2D-74/70-35,as
-0.41505	0.39535	0.0	CH_2D-72/70-35,as
-0.41511	0.39283	0.0	CH_2D-72/74-35,as
-0.42053	0.40189	0.0	CH_2D-70/74-35,as
-0.42050	0.40315	0.0	CH_2D-70/72-35,as
-0.43894	0.38743	0.0	CH_2D-74/72-37,as
-0.43912	0.39038	0.0	CH_2D-74/70-37,as
-0.44494	0.40084	0.0	CH_2D-72/70-37,as
-0.44459	0.39497	0.0	CH_2D-72/74-37,as
-0.45052	0.40584	0.0	CH_2D-70/74-37,as
-0.45069	0.40877	0.0	CH_2D-70/72-37,as
-0.41039	0.38136	0.0	CH_2D-74/72-35,s
-0.41054	0.38075	0.0	CH_2D-74/70-35,s
-0.40632	0.38969	0.0	CH_2D-72/70-35,s
-0.40632	0.38948	0.0	CH_2D-72/74-35,s
-0.41177	0.39713	0.0	CH_2D-70/74-35,s
-0.41177	0.39723	0.0	CH_2D-70/72-35,s
C-Koordinaten			
-1.53530	-1.21927	0.0	12/13-74-35
-1.54608	-1.20978	0.0	12/13-72-35
-1.55697	-1.19703	0.0	12/13-70-35
-1.55004	-1.22570	0.0	12/13-74-37
-1.56098	-1.22089	0.0	12/13-72-37
-1.57241	-1.21035	0.0	12/13-70-37

Tabelle 20 a. r_s-Koordinaten (in Å), A - Spezies

x	y	z	subst. Atome
Cl-Koordinaten			
1.62272	-0.29553	0.0	12-74-35/37
1.61478	-0.29832	0.0	12-72-35/37
1.60678	-0.28922	0.0	12-70-35/37
1.59984	-0.27711	0.0	12-74-37/35
1.59166	-0.27978	0.0	12-72-37/35
1.58321	-0.27129	0.0	12-70-37/35
1.62953	-0.30995	0.0	13-74-35/37
1.62168	-0.32559	0.0	13-72-35/37
1.61404	-0.31756	0.0	13-70-35/37
1.60697	-0.29067	0.0	13-74-37/35
1.59912	-0.30540	0.0	13-72-37/35
1.59103	-0.29792	0.0	13-70-37/35
1.62619	-0.31900	0.0	CH_2D-74-35/37,as
1.61858	-0.31621	0.0	CH_2D-72-35/37,as
1.61069	-0.30854	0.0	CH_2D-70-35/37,as
1.60390	-0.29889	0.0	CH_2D-74-37/35,as
1.59595	-0.29633	0.0	CH_2D-72-37/35,as
1.58763	-0.28922	0.0	CH_2D-70-37/35,as
$H_{CH_3,sym}$-Koordinaten			
-2.57755	-0.97048	0.0	CH_3/CH_2D-74-35,s
-2.58730	-0.95540	0.0	CH_3/CH_2D-72-35,s
-2.59731	-0.93855	0.0	CH_3/CH_2D-70-35,s

Tabelle 20 a. r_s-Koordinaten (in Å), A - Spezies

x	y	z	subst. Atome
$H_{CH_3,asym}$-Koordinaten			
-1.33180	-1.81060	±0.88260	CH_3/CH_2D-74-35,as
-1.34350	-1.80110	±0.88400	CH_3/CH_2D-72-35,as
-1.35730	-1.79040	±0.88180	CH_3/CH_2D-70-35,as
-1.34180	-1.81770	±0.88199	CH_3/CH_2D-74-37,as
-1.35500	-1.80740	±0.88160	CH_3/CH_2D-72-37,as
-1.36640	-1.79860	±0.88390	CH_3/CH_2D-70-37,as
H_{Ge}-Koordinaten			
-0.60690	1.19800	±1.25570	12-74-H_2/HD-35
-0.61080	1.20560	±1.25550	12-72-H_2/HD-35
-0.61360	1.21390	±1.25590	12-70-H_2/HD-35

Tabelle 20 b. r_s-Koordinaten (in Å), E - Spezies

Ge-Koordinaten

x	y	z	subst. Atome
-0.42972	0.36383	0.0	12-74/72-35
-0.42965	0.36409	0.0	12-74/70-35
-0.43539	0.37155	0.0	12-72/70-35
-0.43552	0.37103	0.0	12-72/74-35
-0.44139	0.37877	0.0	12-70/74-35
-0.44133	0.37903	0.0	12-70/72-35
-0.45809	0.35786	0.0	12-74/72-37
-0.45816	0.36332	0.0	12-74/70-37
-0.46434	0.37581	0.0	12-72/70-37
-0.46425	0.36496	0.0	12-72/74-37
-0.47056	0.37801	0.0	12-70/74-37
-0.47058	0.38340	0.0	12-70/72-37
-0.41053	0.38284	0.0	13-74/72-35
-0.41057	0.38159	0.0	13-74/70-35
-0.41600	0.38773	0.0	13-72/70-35
-0.41592	0.39023	0.0	13-72/74-35
-0.42149	0.39660	0.0	13-70/74-35
-0.42153	0.39534	0.0	13-70/72-35
-0.44007	0.36970	0.0	13-74/72-37
-0.43947	0.37802	0.0	13-74/70-37
-0.44463	0.39334	0.0	13-72/70-37
-0.44587	0.37686	0.0	13-72/74-37
-0.45110	0.39293	0.0	13-70/74-37
-0.45045	0.40108	0.0	13-70/72-37
-0.42789	0.35380	0.0	12-74/72-HD-35
-0.42783	0.35029	0.0	12-74/70-HD-35
-0.43355	0.35371	0.0	12-72/70-HD-35
-0.43367	0.36075	0.0	12-72/74-HD-35
-0.43955	0.36433	0.0	12-70/74-HD-35
-0.43951	0.36079	0.0	12-70/72-HD-35

Tabelle 20 b. r_s-Koordinaten (in Å), E - Spezies

x	y	z	subst.Atome
Cl-Koordinaten			
1.62231	-0.30408	0.0	12-74-35/37
1.61444	-0.31166	0.0	12-72-35/37
1.60639	-0.30601	0.0	12-70-35/37
1.59958	-0.28514	0.0	12-74-37/35
1.59156	-0.29229	0.0	12-72-37/35
1.58312	-0.28705	0.0	12-70-37/35
1.62940	-0.31114	0.0	13-74-35/37
1.62150	-0.32793	0.0	13-72-35/37
1.61396	-0.32054	0.0	13-70-35/37
1.60687	-0.29180	0.0	13-74-37/35
1.59898	-0.30760	0.0	13-72-37/35
1.59101	-0.30072	0.0	13-70-37/35
C-Koordinaten			
-1.53492	-1.21645	0.0	12/13-74-35
-1.54577	-1.20451	0.0	12/13-72-35
-1.55677	-1.19412	0.0	12/13-70-35
-1.55016	-1.21945	0.0	12/13-74-37
-1.56085	-1.21236	0.0	12/13-72-37
-1.57266	-1.20102	0.0	12/13-70-37
$H_{CH_3,sym}$-Koordinaten			
-2.57530	-0.96841	0.0	CH_3/CH_2D-74-35,s
-2.58513	-0.95332	0.0	CH_3/CH_2D-72-35,s
-2.59516	-0.93789	0.0	CH_3/CH_2D-70-35,s

Tabelle 20 b. r_s-Koordinaten (in Å), E - Spezies

x	y	z	subst. Atome
$H_{CH_3,asym}$-Koordinaten			
-1.33094	-1.81243	±0.87668	CH_3/CH_2D-74-35,as
-1.34250	-1.80277	±0.87851	CH_3/CH_2D-72-35,as
-1.35511	-1.79248	±0.87910	CH_3/CH_2D-70-35,as
-1.34270	-1.81775	±0.87430	CH_3/CH_2D-74-37,as
-1.35724	-1.80713	±0.87136	CH_3/CH_2D-72-37,as
-1.37043	-1.79659	±0.87113	CH_3/CH_2D-70-37,as
H_{Ge}-Koordinaten			
-0.60277	1.19825	±1.25788	12-74-H_2/HD-35
-0.60901	1.20599	±1.25660	12-72-H_2/HD-35
-0.60923	1.21519	±1.25847	12-70-H_2/HD-35

Tabelle 20 c. r_s-Koordinaten (in Å), (A,E) - Spezies

Ge-Koordinaten

x	y	z	subst. Atome
-0.42966	0.36382	0.0	12-74/72-35
-0.42960	0.36380	0.0	12-74/70-35
-0.43535	0.37099	0.0	12-72/70-35
-0.43546	0.37102	0.0	12-72/74-35
-0.44135	0.37848	0.0	12-70/74-35
-0.44129	0.37846	0.0	12-70/72-35
-0.45814	0.35913	0.0	12-74/72-37
-0.45816	0.36417	0.0	12-74/70-35
-0.46431	0.37628	0.0	12-72/70-37
-0.46429	0.36626	0.0	12-72/74-37
-0.47056	0.37876	0.0	12-70/74-37
-0.47055	0.38361	0.0	12-70/72-37
-0.41047	0.38235	0.0	13-74/72-35
-0.41056	0.38131	0.0	13-74/70-35
-0.41605	0.38765	0.0	13-72/70-35
-0.41585	0.38973	0.0	13-72/74-35
-0.42148	0.39631	0.0	13-70/74-35
-0.42158	0.39526	0.0	13-70/72-35
-0.43998	0.36952	0.0	13-74/72-37
-0.43951	0.37797	0.0	13-74/70-37
-0.44479	0.39340	0.0	13-72/70-37
-0.44578	0.37668	0.0	13-72/74-37
-0.45874	0.39293	0.0	13-70/74-37
-0.46553	0.40120	0.0	13-70/72-37
-0.42786	0.35315	0.0	12-74/72-HD-35
-0.42782	0.35039	0.0	12-74/70-HD-35
-0.43357	0.35455	0.0	12-72/70-HD-35
-0.43363	0.36010	0.0	12-72/74-HD-35
-0.43954	0.36443	0.0	12-70/74-HD-35
-0.43952	0.36165	0.0	12-70/72-HD-35

Tabelle 20 c. r_s-Koordinaten (in Å), (A,E) - Spezies

x	y	z	subst. Atome
Cl-Koordinaten			
1.62244	-0.30125	0.0	12-74-35/37
1.61709	-0.30776	0.0	12-72-35/37
1.60652	-0.30052	0.0	12-70-35/37
1.59966	-0.28248	0.0	12-74-37/35
1.59159	-0.28818	0.0	12-72-37/35
1.58315	-0.28189	0.0	12-70-37/35
1.62945	-0.31074	0.0	13-74-35/37
1.62155	-0.32715	0.0	13-72-35/37
1.61398	-0.31955	0.0	13-70-35/37
1.60691	-0.29142	0.0	13-74-37/35
1.59902	-0.30686	0.0	13-72-37/35
1.59101	-0.29979	0.0	13-70-37/35
C-Koordinaten			
-1.53504	-1.21739	0.0	12/13-74-35
-1.54589	-1.20578	0.0	12/13-72-35
-1.55684	-1.19509	0.0	12/13-70-35
-1.55012	-1.22154	0.0	12/13-74-37
-1.56088	-1.21536	0.0	12/13-72-37
-1.57257	-1.20414	0.0	12/13-70-37
$H_{CH_3,sym}$-Koordinaten			
-2.57605	-0.96910	0.0	CH_3/CH_2D-74-35,s
-2.58585	-0.95401	0.0	CH_3/CH_2D-72-35,s
-2.59588	-0.93811	0.0	CH_3/CH_2D-70-35,s

Tabelle 20 c. r_s-Koordinaten (in Å), (A,E) - Spezies

x	y	z	subst. Atome
$H_{CH_3,asym}$-Koordinaten			
-1.33123	-1.81183	±0.87864	CH_3/CH_2D-74-35,as
-1.34282	-1.80222	±0.88036	CH_3/CH_2D-72-35,as
-1.35558	-1.79184	±0.88063	CH_3/CH_2D-70-35,as
-1.34237	-1.81772	±0.87692	CH_3/CH_2D-74-37,as
-1.35648	-1.80722	±0.87479	CH_3/CH_2D-72-37,as
-1.36963	-1.79674	±0.87461	CH_3/CH_2D-70-37,as
H_{Ge}-Koordinaten			
-0.60507	1.19866	±1.25670	12-74-H_2/HD-35
-0.60955	1.20586	±1.25627	12-72-H_2/HD-35
-0.61068	1.21476	±1.25762	12-70-H_2/HD-35

Tabelle 21 a Ausgewählte Ge-Cl Abstände*

2.1544 (22)	CH_2D-74/72-35/37
2.1538 (25)	CH_2D-72/70-35/37
2.1519 (25)	CH_2D-70/74-35/37
2.1539 (17)	13-74/72-35/37
2.1589 (27)	13-72/70-35/37
2.1569 (12)	13-70/74-35/37

* A-Spezies (Abstände in Å)

Tabelle 21 r_s-Struktur A-Spezies (Abstände in Å, Winkel in Grad)

"Mutter"-Molekül	12-74-35	12-72-35	12-70-35	12-74-37	12-72-37	12-70-37
r Ge-Cl	2.1556 (18) 2.1554 (12)	2.1562 (22) 2.1566 (18)	2.1539 (23) 2.1536 (27)	2.1550 (27) 2.1560 (26)	2.1580 (29) 2.1560 (27)	2.1546 (12) 2.1556 (26)
r Ge-C	1.9310 (44) 1.9306 (34)	1.9311 (54) 1.9320 (48)	1.9301 (41) 1.9297 (58)	1.9266 (54) 1.9298 (49)	1.9376 (82) 1.9312 (82)	1.9350 (39) 1.9382 (60)
r C-H_{sy}	1.0716 (8)	1.0719 (10)	1.0720 (7)			
r C-H_{as}	1.0817 (18)	1.0827 (16)	1.0815 (12)			
r Ge-H	1.5179 (18) 1.5183 (15)	1.5184 (20) 1.5178 (17)	1.5185 (29) 1.5189 (23)			
∠ CGeCl	107.12 (4)	107.06 (7)	107.27 (5)	107.12 (8)	107.09 (5)	106.95 (6)
∠ HGeC	112.56 (13)	112.56 (14)	112.56 (9)			
∠ HGeH	111.63 (18)	111.55 (24)	111.59 (20)			
∠ $H_{sy}CH_{as}$	108.05 (16)	108.14 (16)	108.15 (21)			
∠ $H_{as}CH_{as}$	109.36 (20)	109.47 (18)	109.22 (25)			
∠ $H_{as}CGe$	109.94 (16)	109.82 (16)	109.94 (22)			
∠ $H_{sy}CGe$	111.40 (17)	111.39 (14)	111.36 (20)			
δ HGeCCl	116.39	116.44	116.42			
δ HCGeCl	119.80	119.78	119.84			

Tabelle 21 r_s-Struktur E-Spezies (Abstände in Å, Winkel in Grad)

"Mutter"-Molekül	12-74-35	12-72-35	12-70-35	12-74-37	12-72-37	12-70-37
r Ge-Cl	2.1580 (38) 2.1580 (36)	2.1607 (41) 2.1606 (41)	2.1592 (36) 2.1593 (44)	2.1558 (42) 2.1575 (33)	2.1617 (42) 2.1583 (44)	2.1587 (38) 2.1604 (48)
r Ge-C	1.9284 (88) 1.9286 (60)	1.9279 (90) 1.8274 (88)	1.9282 (51) 1.9285 (94)	1.9185 (97) 1.9229 (55)	1.9299 (99) 1.9211 (107)	1.9256 (69) 1.9300 (105)
r C-H_{sy}	1.0696 (12)	1.0693 (12)	1.0695 (15)			
r C-H_{as}	1.0795 (22)	1.0821 (21)	1.0824 (23)	1.0795 (22)	1.0745 (45)	1.0745 (26)
r Ge-H	1.5194 (42) 1.5192 (26)	1.5184 (44) 1.5187 (50)	1.5204 (23) 1.5202 (44)			
∠ CGeCl	106.94 (53)	106.73 (55)	106.85 (41)	107.29 (59)	106.82 (63)	106.97 (47)
∠ HGeC	112.63 (25)	112.46 (18)	112.64 (18)			
∠ HGeH	111.68 (47)	111.70 (48)	111.73 (25)			
∠ $H_{sy}CH_{as}$	108.17 (24)	108.21 (24)	108.26 (27)			
∠ $H_{as}CH_{as}$	108.60 (30)	108.55 (30)	108.62 (34)			
∠ $H_{as}CGe$	110.06 (18)	110.04 (19)	110.07 (21)			
∠ $H_{sy}CGe$	111.56 (53)	111.58 (53)	111.48 (55)			
δ HGeCCl	116.24	116.78	116.69			
δ HCGeCl	120.13	120.26	120.22			

Tabelle 21 r_s-Struktur (A,E)-Spezies (Abstände in Å, Winkel in Grad)

"Mutter"-Molekül	12-74-35	12-72-35	12-70-35	12-74-37	12-72-37	12-70-37
r Ge-Cl	2.1572 (29) 2.1571 (24)	2.1618 (31) 2.1619 (31)	2.1575 (28) 2.1574 (29)	2.1555 (32) 2.1570 (25)	2.1606 (35) 2.1575 (34)	2.1574 (29) 2.1588 (37)
r Ge-C	1.9293 (67) 1.9293 (47)	1.9286 (68) 1.9286 (68)	1.9288 (51) 1.9289 (87)	1.9212 (75) 1.9253 (48)	1.9328 (87) 1.9246 (86)	1.9287 (53) 1.9327 (81)
r C-H_{sy}	1.0702 (10)	1.0705 (10)	1.0703 (12)			
r C-H_{as}	1.0802 (16)	1.0815 (16)	1.0826 (16)	1.0805 (17)	1.0758 (25)	1.0758 (12)
r Ge-H	1.5189 (33) 1.5189 (20)	1.5184 (26) 1.5184 (32)	1.5198 (20) 1.5194 (22)			
∠ CGeCl	107.00 (40)	106.86 (42)	106.99 (35)	107.32 (45)	106.65 (49)	107.01 (51)
∠ HGeC	112.60 (20)	112.55 (27)	112.61 (14)			
∠ HGeH	111.66 (22)	111.66 (29)	111.67 (22)			
∠ $H_{sy}CH_{as}$	108.13 (19)	108.22 (18)	108.22 (22)			
∠ $H_{as}CH_{as}$	108.86 (23)	108.73 (23)	108.86 (27)			
∠ $H_{as}CGe$	110.05 (14)	110.02 (13)	110.01 (16)			
∠ $H_{sy}CGe$	111.54 (41)	111.55 (42)	111.44 (45)			
δ HGeCCl	116.34	116.38	116.31			
δ HCgeCl	120.02	120.06	120.06			

keit der Parameter auf. Die Ergebnisse für die verschiedenen Spezies sind in der Tabelle 22 und die daraus errechneten Strukturparameter in Tabelle 23 zusammengefaßt. Es wurde ohne Gewichtung und mit Schwerpunkts- und Hauptachsenbedingung gerechnet. Die Ergebnisse der nach RSSTR berechneten r_s-Struktur stimmen sehr gut mit den oben berechneten Kraitchmanparametern überein.

Tabelle 22 $\bar{r}_s$- Koordinaten (Programm RSSTR)

x	σ	y	σ	z	σ	
			A - Spezies			
-0.430551	.00033	0.366809	.00037	0.0		Ge
1.622897	.00046	-0.293909	.00043	0.0		Cl
-0.607301	.00362	1.199150	.00186	1.256533	.00190	H_{Ge}
-0.607301	.00362	1.199150	.00186	-1.256533	.00190	
-1.535076	.00097	-1.219955	.00138	0.0		C
-1.331193	.00088	-1.811559	.00253	0.884249	.00124	$H_{C,as}$
-2.574120	.00095	-0.959638	.00204	0.0		$H_{C,sy}$
-1.331993	.00088	-1.811559	.00253	-0.884249	.00124	$H_{C,as}$
			E - Spezies			
-0.430503	.00030	0.366552	.00033	0.0		Ge
1.622788	.00041	-0.293892	.00038	0.0		Cl
-0.604501	.00323	1.199967	.00166	1.257889	.00169	H_{Ge}
-0.604501	.00323	1.199967	.00166	-1.257889	.00169	
-1.535755	.00086	-1.218225	.00123	0.0		C
-1.330462	.00078	-1.813261	.00225	0.878362	.00100	$H_{C,as}$
-2.572998	.00085	-0.960907	.00183	0.0		$H_{C,sy}$
-1.330462	.00078	-1.813261	.00225	-0.878362	.00100	$H_{C,as}$

Tabelle 22 $\bar{r}_s$- Koordinaten (Programm RSSTR)

(A,E) - Spezies [+)]

x	y	z	
-0.430519	0.366639	0.0	Ge
1.622825	-0.293898	0.0	Cl
-0.605441	1.199699	1.257432	H_{Ge}
-0.605441	1.199699	-1.257432	H_{Ge}
-1.535529	-1.218807	0.0	C
-1.330709	-1.812697	0.880320	$H_{C,as}$
-2.573374	-0.960488	0.0	$H_{C,sy}$
-1.330709	-1.812697	-0.880320	$H_{C,as}$

[+)] Fehler wie E-Spezies

Tabelle 23 $\bar{r}_s$ - Struktur (Programm RSSTR)

Spezies	A	(A,E)	E
r Ge-Cl	2.1571 (5)	2.1570 (5)	2.1569 (5)
r Ge-C	1.9333 (21)	1.9325 (20)	1.9321 (20)
r $C-H_{sy}$	1.0712 (28)	1.0695 (29)	1.0687 (29)
r $C-H_{as}$	1.0833 (28)	1.0815 (27)	1.0806 (27)
r Ge-H	1.5175 (23)	1.5185 (21)	1.5189 (21)
∠ CGeCl	107.01 (2)	107.04 (2)	107.06 (2)
∠ HGeCl	106.19 (16)	106.12 (14)	106.08 (14)
∠ HGeC	112.56 (7)	112.60 (12)	112.61 (12)
∠ HGeH	111.79 (9)	111.81 (8)	111.82 (8)
∠ $H_{sy}CGe$	110.78 (12)	110.90 (18)	110.96 (18)
∠ $H_{as}CGe$	109.92 (23)	110.01 (20)	110.06 (20)
∠ $H_{as}CH_{as}$	109.43 (27)	108.97 (20)	108.75 (20)
∠ $H_{sy}CH_{as}$	108.36 (16)	108.45 (16)	108.48 (16)
∂ HGeCH	116.28	116.24	116.22
∂ HCGeCl	119.75	119.97	119.93

5.2. Anpassungsrechnungen an die r_o-Struktur

Für ein zweiatomiges Molekül ist im Schwingungsgrundzustand der effektive Bindungsabstand r_o definiert als

$$r_{oi} = \left(\frac{h}{8\pi^2 \mu B_o}\right)^{1/2} = \left(\frac{I_b^o}{\mu}\right)^{1/2}$$

$$\text{oder} \quad I_b^o = \frac{1}{1/\sum_i m_i r_i^2} = \sum_i m_i r_{oi}^2$$

Für ein mehratomiges System gilt diese Beziehung nicht mehr exakt, da die effektive Rotationskonstante $B_o^{(a)}$ Coriolis-Wechselwirkungen einschließt. Außerdem ändert sich die r_o- Struktur bei Isotopensubstitution, insbesondere wenn leichte Atome beispielsweise Wasserstoff durch Deuterium ersetzt werden. Die Struktur kann deshalb stark von der Isotopenauswahl abhängig sein. Trotzdem wird diese Strukturdefinition zur Bestimmung von Molekülparametern in verschiedenen Computerprogrammen unter Anwendung der Least-Squares-Technik verwendet. Kennt man eine hinreichende Zahl von isotopierten Molekülspektren und hat damit genügend Informationen, so kann man eine ausreichende Anzahl von Gleichungen zur Bestimmung der Molekülparameter aufstellen. Monomethylchlorgerman ist stark überbestimmt, deshalb waren auch mit der r_o-Struktur-Methode konsistente Ergebnisse zu erwarten, die nicht sehr von den r_s-Strukturparametern abweichen sollten.
Die Berechnungen wurden für die A-, E- und (A,E)-Spezies (Tabellen 17 und 18) mit dem Programm MWSTR (Variante von VT 12) durchgeführt. Gleichzeitig konnten mit weiteren Variationen des Programms MWSTR

Tabelle 24 r_o - Strukturparameter (Programm MWSTR)

	ISW=0 *						ISW=1 **					
Spezies	A	σ	(A,E)	σ	E	σ	A	σ	(A,E)	σ	E	σ
r Ge-Cl	2.1597	(12)	2.1567	(14)	2.1552	(16)	2.1605	(12)	2.1590	(15)	2.1582	(17)
r Ge-C	1.9289	(16)	1.9337	(18)	1.9360	(21)	1.9271	(18)	1.9300	(21)	1.9315	(26)
r C-H_{sy}	1.0734	(43)	1.0658	(50)	1.0621	(57)	1.0762	(52)	1.0693	(65)	1.0659	(75)
r C-H_{as}	1.0788	(37)	1.0789	(44)	1.0790	(50)	1.0862	(51)	1.0930	(65)	1.0886	(74)
r Ge-H	1.5143	(21)	1.5153	(25)	1.5158	(29)	1.5148	(24)	1.5148	(30)	1.5148	(34)
∠ CGeCl	107.06	(6)	107.24	(7)	107.34	(8)	107.02	(7)	107.15	(9)	107.21	(10)
∠ HGeC	112.79	(39)	112.50	(46)	112.36	(53)	113.03	(41)	113.12	(52)	113.17	(61)
∠ H_{sy}CGe	111.17	(10)	111.41	(12)	111.53	(14)	111.14	(12)	111.30	(15)	111.39	(17)
∠ H_{as}CGe	110.20	(36)	110.04	(42)	109.97	(48)	109.77	(47)	109.51	(59)	109.38	(68)
δ HGeCCl	117.76	(54)	117.84	(63)	117.88	(72)	118.27	(56)	118.17	(72)	118.11	(83)
δ HCGeCl	119.84	(29)	120.23	(35)	120.42	(39)	119.32	(35)	119.65	(44)	119.81	(51)

* ISW=0: angepaßt wurden Rotationskonstanten (72)

** ISW=1: angepaßt wurden Rot.Konst. "Mutterspezies" und Differenzen

Tabelle 24 (Forts.) r_o - Strukturparameter

	ISW=2***					
Spezies	A	σ	(A,E)	σ	E	σ
r Ge-Cl	2.1598	(20)	2.1595	(26)	2.1594	(30)
r Ge-C	1.9273	(19)	1.9304	(25)	1.9320	(29)
r C-H_{sy}	1.0742	(60)	1.0702	(78)	1.0682	(89)
r C-H_{as}	1.0889	(75)	1.0910	(97)	1.0920	(111)
r Ge-H	1.5140	(29)	1.5153	(37)	1.5160	(43)
∠ CGeCl	107.07	(10)	107.19	(13)	107.25	(15)
∠ HGeC	112.78	(46)	112.90	(60)	112.97	(69)
∠ H_{sy}CGe	111.20	(16)	111.36	(21)	111.44	(24)
∠ H_{as}CGe	109.38	(58)	109.25	(75)	109.19	(87)
δ HGeCCl	117.82	(72)	117.94	(93)	118.00	(107)
δ HCGeCl	119.11	(44)	119.38	(57)	119.51	(66)

*** ISW=2: Anpassung nur noch mit Differenzen der Rot.Konst.

(Fall 1: Rotationskonstanten Muttermolekül (12-74-35) und Differenzen der Rotationskonstanten; Fall 2: nur noch Differenzen) "Pseudo"-Kraitchmanstrukturen berechnet werden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Tabelle 25 gibt die aus der r_o-Strukturanpassung berechneten Koordinaten der einzelnen Moleküle im Hauptträgheitsachsensystem für den an das Germaniumatom gebundenen Wasserstoff wieder.

Tabelle 25 r_o-Koordinaten (Programm MWSTR,IW=0)

H_{Ge}-Koordinaten (Hauptachsensystem)

x	y	z	Molekül
-0.631542	1.217884	±1.235347	12-74-35
-0.634737	1.225736	±1.235347	12-72-35
-0.637981	1.233877	±1.235347	12-70-35
-0.667325	1.216787	±1.235347	12-74-37
-0.670795	1.224705	±1.235347	12-72-37
-0.674317	1.232915	±1.235247	12-70-37
-0.581234	1.295281	-1.196592	CH_2D-74-35,as
-0.602195	1.196774	1.272049	
-0.583728	1.303498	-1.196358	CH_2D-72-35,as
-0.604927	1.204808	1.272273	
-0.586250	1.312011	-1.196111	CH_2D-70-35,as
-0.607697	1.213116	1.272510	
-0.618493	1.294319	-1.196692	CH_2D-74-37,as
-0.638837	1.195833	1.271955	
-0.621250	1.302613	-1.196458	CH_2D-72-37,as
-0.641838	1.203938	1.272180	
-0.624039	1.311206	-1.196211	CH_2D-70-37,as
-0.644878	1.212332	1.272416	
-0.583264	1.239053	±1.235347	CH_2D-74-35,s
-0.586166	1.246840	±1.235347	CH_2D-72-35,s
-0.589117	1.254903	±1.235347	CH_2D-70-35,s
-0.597619	1.238290	±1.235347	13-74-35
-0.600425	1.246245	±1.235347	13-72-35
-0.603273	1.254485	±1.235347	13-70-35
-0.634139	1.237412	±1.235347	13-74-37
-0.637211	1.245441	±1.235347	13-72-37
-0.640325	1.253758	±1.235347	13-70-37
-0.642539	1.252359	-1.171788	12-74-HD-35
-0.628561	1.151496	1.296807	
-0.645854	1.260527	-1.170596	12-72-HD-35
-0.631766	1.158330	1.297944	
-0.649223	1.269003	-1.169341	12-70-HD-35
-0.635023	1.165403	1.299140	

6.Diskussion

Es ist sicher von gewissem Interesse, die Struktur des Monomethylchlorgermans, seine Rotationsbarriere um die Ge-C-Bindung und die Eigenschaften der Ge-Cl-Bindung im Zusammenhang ähnlicher Moleküle der 4.Hauptgruppe zu diskutieren.
Tabelle 26 gibt eine Übersicht über die Strukturparameter einiger Verbindungen, die in diesem Zusammenhang von Bedeutung sind. Die experimentell ermittelten Rotationsbarrieren der gleichen Moleküle sind in der Tabelle 27 gegenübergestellt.

Tabelle 27 Rotationsbarrieren um die C-X-Bindung

X =	Ge		Si		C	
	V_3	r(C-Ge)	V_3	r(C-Si)	V_3	r(C-C)**)
CH_3XH_3	1239	1.945[9]	1632[31]	1.867[45]	2928[33]	1.534[46]
CH_3FXH_3	1390[12]				3341[34]	1.533[48]
CH_3XH_2F	941	1.925[13]	1560[32]	1.849[47]		
CH_3ClXH_2	1740	1.961[14]	2550	1.889[26]	3685[26]	1.521[61]
CH_3XH_2Cl	1435	1.931*)	1766	1.857[15]		

*) Diese Arbeit ; **) Potential in cal/Mol, Abstände in Å

Zunächst zeigt der Vergleich der Kohlenstoff-Kohlenstoff-, der Kohlenstoff-Silicium- und der Kohlenstoff-Germaniumbindung, daß im allgemeinen bei einer Substitution eines Wasserstoffatoms am C-Atom ein größerer Bindungsabstand die Folge ist. Die Si-C-Bindung nimmt um 0.022 Å, die Ge-C-Bindung um 0.016 Å gegenüber der nicht-

Tabelle 26 Strukturparameter homologer Verbindungen (r_s - Struktur)[2]

X=C,Si,Ge	$ClCH_2GeH_3$[a]	CH_3GeH_2Cl[b]	CH_3GeH_3[c]	CH_3GeH_2F[d]	$ClCH_2SiH_3$[e]	CH_3SiH_2Cl[f]	CH_3SiH_3[g]	CH_3SiH_2F[g]	$ClCH_2CH_3$[h]	FCH_2CH_3[i]
r X-Hal	1.788[1]	2.157	-	1.751	1.788	2.055	-	1.597	1.788	1.379
r C-X	1.961	1.931	1.945	1.925	1.889	1.857	1.867	1.849	1.521	1.533
r C-H_{sy}	1.096[1]	1.072	1.083	1.094	1.096	1.078	1.093	1.099	1.086	1.094
r C-H_{as}		1.082				1.087			1.092	
r X-H	1.517	1.518	1.529	1.525[1]	1.477	1.473	1.485	1.477		
∠ CXHal	-	107.12	-	106.33	-	109.18	-	108.88	111.01	109.45
∠ XCHal	110.18	-	-	-	109.30	-	-	-		
∠ XCH_{sy}	109.30[1]	111.40	110.52	111.90	109.30	110.52	111.16		109.82	
∠ XCH_{as}		109.94				110.96			110.44	
∠ HXC	107.72	112.56	109.68	108.92[1]	108.33	111.03	110.68	108.92		
∠ $H_{as}CH_{sy}$	107.50[1]	108.05	108.42	108.93	107.50	107.94	107.67	108.48		
∠ $H_{as}CH_{as}$		109.36				108.41				

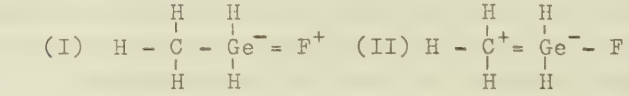
1) angemommener Wert 2) alle Parameter wurden aus Kraitchman-Koordinaten berechnet bis auf die F-Koord.

[a] loc.cit.14), [b] diese Arbeit, [c] loc.cit.9), [d] loc.cit.13), [e] loc.cit.59), [f] loc.cit.15), [g] loc.cit.47)
[h] loc.cit.61), [i] loc.cit.48)

substituierten Spezies zu. Mit dem vergrößerten Bindungsabstand geht eine Erhöhung des Hinderungspotentials bei Chlormethylsilan um ca. 0.9 Kcal/Mol und bei Chlormethylgerman um 0.5 Kcal/Mol einher. Das ist wesentlich mehr als für das homologe Fluormethylgerman gefunden wurde. Eine gleiche Tendenz ist bei Fluor-oder Chlorsubstitution am Äthanmolekül festzustellen. Dennoch ist das Anwachsen der Rotationsbarriere bei den Germaniumverbindungen ungleich größer als es das Verhältnis von Äthylchlorid und Äthylfluorid vorgibt, nämlich 1.25:1.11, worauf Nakagawa und Hayashi hingewiesen haben.[14)]
Umgekehrt führt eine Substitution am Germaniumatom zu einer Erniedrigung des Hinderungspotentials. Für das hier untersuchte Monomethylchlorgerman ist die Rotationsbarriere um ca. 0.1 Kcal/Mol und für Monomethylfluorgerman um ca. 0.3 Kcal/Mol gegenüber der unsubstituierten Verbindung niedriger. Das starke Absinken des Potentials bei CH_3GeH_2F (um 25%) ist bemerkenswert.
Dieses Verhalten haben qualitativ Schwendeman und Jacobs[26)] schon früher vorausgesagt. Wie Untersuchungen von Zeil u.a.[15)] zeigten, liegt jedoch das Hinderungspotential für Methylchlorsilan, also nach Substitution eines Wasserstoffatoms am Silicium, dennoch um 0.15 Kcal/Mol oberhalb der Barriere von Methylsilan. Sowohl dieses Abweichen von der "Regel" als auch die sehr unterschiedlichen Beiträge, die Substitutionen mit Fluor und Chlor zu den Potentialen liefern, fordern eine Erklärung heraus, vorausgesetzt, daß die Rotationsbarrieren aufgrund der sehr unterschiedlichen Analysen und Bestimmungsmethoden quantitativ vergleichbar sind.
Letztlich können diese Ergebnisse nur durch genaue quantenmechanische 'ab initio' Berechnungen interpretiert werden. Für eine Theorie der Rotationsbehinderung gibt es verschiedene Ansätze. So hat Eyring[49)] die quantenmechanische Wechselwirkung benachbarter Methylgruppen berechnet.

Wilson[50] führte die Behinderung auf Van der Waal'sche Abstoßungskräfte zwischen den Endatomen, auf elektrostatische Wechselwirkung aufgrund von Ladungsverteilung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen und ihren Liganden und auf ein Abweichen von der Rotationssymmetrie in der C-C-Bindung selbst, zurück. Insbesondere können in den Äthylverbindungen mit relativ großen Substituenten, wie Chlor und Brom, die Potentialmaxima infolge sterischer Wechselwirkung gegenüber einer möglichen Van der Waal'schen Abstoßung größer sein als in Äthan oder Fluoräthan. Dies scheint beim Äthylchlorid der Fall zu sein, was auch aus dem gegenüber der Tetraederstruktur vergrößerten Winkel C-C-Cl von 111.07° hervorgeht. (Vergleich: V_3 von Äthylbromid = 3684 cal/Mol und ∠ CCBr 111.03° [51]). Eine derartige Winkelaufweitung tritt bei keinem sonst hier diskutierten Beispiel auf. In neueren exakten ab-initio Berechnungen (nach dem LCAO-MO-SCF-Verfahren) wurde die Ladungsdichte-Verteilung bei interner Rotation an den Beispielen Äthan, Äthylfluorid und Acetaldehyd untersucht.[52] Dabei wurde im Fall des Äthans und des Äthylfluorids der Hinderungsmechanismus auf zunehmende Abstoßungskräfte analog zur Abstoßung zweier Heliumatome zurückgeführt, was mit sehr geringen Veränderungen in der chemischen Bindung während der Rotation einhergeht, d.h. beide Moleküle sind dominant abstoßend. Der kleine Unterschied in der Rotationsbarriere wird darauf zurückgeführt, daß eine der C-H-Bindungen während der Rotation der CH_3- gegen die CH_2F-Gruppe ein Gebiet mit größerer Ladungsdichte des Fluoratoms tangiert. Der entgegengesetzte Fall tritt beim Acetaldehyd auf. Hier findet man für die H eclipsing O Position eine Energiebegünstigung aufgrund von Anziehungskräften (geringer kovalenter Bindungsanteil) zwischen diesen nicht direkt gebundenen Atomen. Insgesamt steht man bei derartigen Interpretationsversuchen vor einer grundsätzlichen Schwierigkeit, da es sich nur um sehr geringe Energiedifferenzen (1/20000 der Gesamtenergie des

Moleküls) handelt und mehrere sich überlagernde Effekte eine Rolle spielen.
Phänomenologisch ist festzuhalten, eine Erniedrigung der Rotationsbarrieren, wie sie oben diskutiert wurden, gehen mit einem verkürzten C-Si-,bzw. C-Ge-Bindungsabstand einher. Dies wird von verschiedenen Autoren mit dem Einfluß eines $(p\text{-}d)_\pi$-Rückbindungseffektes und damit eines gewissen Doppelbindungsanteils der C-X-Bindung in Zusammenhang gebracht.
Korrigiert man nach Stevenson und Schomaker[53] die Summe der kovalenten Radien von Ge und Cl um den Einfluß ihrer Elektronegativitätsdifferenz, so resultiert für den Germanium-Chlorbindungsabstand ein Wert von 2.162 Å (berechnet nach den Elektronegativitäten in[54]) bzw. 2.171 Å (berechnet nach den eingangs zitierten Werten). Der experimentell ermittelte Abstand liegt diesen sehr nahe. Bei den Unsicherheiten in der Bestimmung der Elektronegativitätsdifferenzen und der unzulänglichen Methode Bindungsabstände zuverlässig voraussagen zu können, stellt der geringe Unterschied zwischen dem experimentellen und berechneten Wert noch kein Argument für einen $(p\text{-}d)_\pi$-Rückbindungseffekt und damit einem verkürzten Ge-Cl-Abstand dar.[55]
Für Monomethylfluorgerman wurde diskutiert, daß folgende Resonanzstrukturen eine gewisse Bedeutung haben:[13]



Danach soll die Verkürzung der Ge-C-Bindung auf einen Effekt, wie er unter II angegeben wird, zurückzuführen sein.
Für Monomethylchlorgerman kann diesem Vorschlag eines Resonanzstrukturschemas aus verschiedenen Gründen nicht gefolgt werden. Erstens zeigt ein Vergleich der homologen Chlorverbindungen der 4.Hauptgruppe, daß bei allen Molekülen, die C,Si,Ge enthalten, der zentrale Bindungsabstand mit Kohlenstoff nach einer Substitution reduziert

ist. Zweitens folgt aus der Bestimmung des Asymmetrieparameters aus den Komponenten des Feldgradiententensors (Kapitel 4.2), daß ein gewisser Doppelbindungsanteil, wie er für die Germanium-Halogen-Bindung diskutiert wurde, praktisch für Monomethylchlorgerman ausgeschlossen werden muß.

Für Äthylchlorid, für das man keine $(p\text{-}d)_\pi$-Rückbindungseffekte annimmt, findet Braun[26] einen Asymmetrieparameter von $\eta = 0.015$, was einer nur geringen Abweichung der Ladungsverteilung von der Zylindersymmetrie um 1.5% entspricht, und offenbar auf die Gesamtasymmetrie dieses Molekültyps zurückzuführen ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man auch für Monomethylchlorgerman. Der Asymmetrieparameter η beträgt hier 0.02 und 0.01 für ^{35}Cl- und ^{37}Cl-Verbindungen. Es ist deshalb davon auszugehen, daß obige Rückbindungseffekte und Resonanzstrukturschemata zur Erklärung der Bindungsverhältnisse im Monomethylchlorgerman unzureichend sind.

Ein interessanter Strukturparameter stellt der Winkel C-X-Hal (X = C,Si,Ge; Hal = F,Cl) dar. Er nimmt von Äthylchlorid (111.07°) über Methylchlorsilan (109.18°) zum Monomethylchlorgerman relativ stark ab (107.02°). Die gleiche Tendenz beobachteten Roberts,u.a.[13] für Monomethylfluorgerman. In dieser Reihe geht der Winkel C-X-Hal von 109.45° für Äthylfluorid, 108.88° für CH_3SiH_2F bis auf 106.33° für CH_3GeH_2F herunter. Das ist der bisher kleinste Winkel,der für äthanartige Verbindungen bestimmt wurde.

Berechnet man aus den Van der Waals'Radien[57),58] der äußeren Atome den Nichtbindungsabstand der H eclipsing Halogen Position, so findet man für den nichtbindenden Gleichgewichtsabstand des Äthylfluorids 2.64 Å, was dem im Experiment gefundenen Wert recht genau entspricht (Tabelle 28).
Bei Äthylchlorid ist dieser Abstand aufgrund des steri-

Tabelle 28 Nichtbindungsabstände

	r(H...Cl)	r(H...F)
CH_3CH_2Hal	2.930 (-0.160)*)	2.648 (0.008)
CH_3SiH_2Hal	3.372 (0.283)	3.057 (0.417)
$HalCH_2SiH_3$	3.334 (0.244)	
CH_3GeH_2Hal	3.436 (0.346)	3.134 (0.494)

*) Die in Klammern angegebenen Werte sind die Differenz von gemessenen und berechneten Werten in Å.

schen Effekts (s.o.) kleiner.Berücksichtigt man diesen Einfluß,bleibt die Differenz dieser Nichtbindungsabstände gegenüber einer Ersetzung eines Kohlenstoffatoms durch Silicium bzw. Germanium sowohl bei den Fluoriden als auch den Chloriden relativ konstant, wobei mit kleinerem Winkel C-X-Hal die Abstände zunehmen.
Das legt die Vermutung nahe, daß zwischen den äußersten Enden dieser Moleküle eine gewisse Anziehungskraft besteht, was zu einer etwas gestörten Molekülstruktur führt. Auch scheint der Diederwinkel HGeCCl von CH_3GeH_2Cl mit ca. 117 Grad ein realer Struktureffekt und mit diesen Vorstellungen einer zunehmend gestörten Molekülstruktur verträglich zu sein.
Berechnungen nach der r_s- als auch nach der r_o- Methode legen nahe, daß die Gesamtasymmetrie des Monomethylchlorgermans einen Einfluß auf die lokale C_{3v}-Symmetrie der Methylgruppe hat. Der C-H-Abstand in der Symmetrieebene scheint um ungefähr 10^{-2} Å kürzer zu sein als der C-H-Abstand außerhalb der Symmetrieebene, außerdem unterscheiden sich die Winkel HCH um etwa 1 Grad. Dieser Effekt ist zwar relativ klein, liegt aber nach der r_s-Strukturdefinition außerhalb der Fehlergrenzen, was noch durch Rechnungen mit dem Programm RSSTR (Tabelle 23) unterstrichen wird. Ähnliche

Verhältnisse wurden auch beim Monomethylchlorsilan beobachtet.[15a)]

Berechnungen nach der r_o-Methode scheinen dagegen nicht sehr zuverlässig zu sein. So wurde vor kurzem von einer Inversion der Methylgruppenstruktur des Acetylcyanids berichtet[17)] gegenüber der Berechnung nach der r_s-Methode. Rechnungen für Monomethylchlorgerman führten bei Gewichtung der Rotationskonstanten mit dem Programm MWSTR (Variante von VT 12) gleichfalls zu einer Art Inversion der Methylgruppenstruktur. Das geht aus der folgenden Tabelle für den C-H-Abstand hervor.

Tabelle 29 Gewichtete Anpassung (r_o-Struktur)*)

CH_3-Gruppe		$r(C\text{-}H_{sym})$	$r(C\text{-}H_{asym})$
ISW = 0	A-Spezies	1.0799 (13)	1.0662 (43)
	E-Spezies	1.0748 (10)	1.0668 (38)
ISW = 1	A-Spezies	1.0813 (18)	1.0751 (67)
	E-Spezies	1.0767 (14)	1.0897 (62)
ISW = 2	A-Spezies	1.0837 (10)	1.0869 (56)
	E-Spezies	1.0795 (7)	1.0842 (40)

*) Gewichtung wurde aus den Fehlern der Rotationskonstanten berechnet:

$$W_i \sim (B_i/\sigma(B_i))^2$$

Rechnungen in Richtung auf eine "Pseudo-Kraitchman"-Struktur scheinen die Verhältnisse wieder umzukehren. Dies geht mit einer zahlenmäßig auftretenden zusätzlichen Korrelation zwischen C-H und Ge-H-Bindungsabständen einher. Es wurden deshalb alle Strukturrechnungen in der vorliegenden Arbeit ohne Gewichtung durchgeführt, da hier offenbar ein numerisches Problem vorliegt.

7.Rechenprogramme

1) Programm RU141

Autor: Rudolph

Aus Massen,Bindungsabständen,Bindungs- und Dieder-winkeln werden Schwerpunktskoordinaten,Transformations-matrix,Koordinaten im Hauptträgheitsachsensystem und die Rotationskonstanten berechnet.

2) Programm H 14C

Autoren: Herberich,Mäder,Typke

Anpassung der Quadrupolkopplungskonstanten an gemessene Hyperfeinstrukturaufspaltungen unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten der Übergänge.

3) Programm HT1NQ

Autor: Herberich

Berechnung der Frequenzen eines starren Kreisels für Moleküle mit einem Quadrupolkern mit Spin I = 1 oder I = 3/2.

4) Programm ASROT

Autor: Wenger

Errechnet Energiezustände und Frequenzen mit Intensitäten und Zentrifugalverzerrung für asymmetrische Kreisel.

5) Programm MODEL

Autor: Typke

Berechnung der Rotationskonstanten und Koordinaten im Hauptachsensystem aus Bindungslängen und -winkeln, sowie die Berechnung des Dipolmoments und der Kernquadrupolkopplungskonstanten.

6) Programm CNDO/2

Autoren: Pople,Segal

In CNDO-Näherung werden Bindungsenergien, Eigenfunktionen,Ladungsdichten und Dipolmomente unter Verwendung von Slater-Atom-Orbitalen als Basis berechnet.

7) Programm SPLIT 6

Autor: Rudolph

Berechnung bzw. Anpassung der Frequenzaufspaltung bei innerer Rotation eines oder zweier innerer Kreisel an das Hinderungspotential.

8) Programm ONE TOP

Autor: Bossert

Berechnung der Eigenwerte und Übergänge für Rotation und interne Rotation einschließlich angeregter Schwingungszustände eines Moleküls mit einem internen Rotor der Symmetrie C_{3v} und Frame C_s.

9) Programm C3IR

Autoren: Bauder,Günthard

Berechnung der Eigenwerte und Übergänge für Rotation und interne Rotation eines Moleküls mit einer relaxierenden Methylgruppe als Top.

10) Programm NCA

Autor: Christen

Berechnet Normalkoordinaten, Schwingungsamplituden und Trägheitsmomentkorrekturen. Es werden Kraftkonstanten an Schwingungsfrequenzen,Zentrifugalverzerrungsparameter,mittlere Schwingungsamplituden und Coriolis-kopplungskonstanten angepaßt.

11) Programm VT 12

Autor: Typke

Gewichtete Anpassung von Bindungslängen und -winkeln an gemessene Rotationskonstanten (r_o-Struktur).

12) Programm VT 21

Autor: Typke

An gemessene Rotationsübergänge können wahlweise drei Rotationskonstanten und fünf Zentrifugalverzerrungskonstanten angepaßt werden.

13) Programm VT 23

Autor: Typke

Das Programm berechnet aus Transformationsmatrizen und Sätzen von Kopplungskonstanten (Diagonalelemente) verschiedener Isotopenspezies im Koordinatensystem des Trägheitstensors den Feldgradiententensor im Eigensystem und im Hauptachsensystem.

14) Programm KREQT

Autor: Rudolph

Berechnet nach Kraitchman r_s-Koordinaten für nicht planare asymmetrische Kreisel.

15) Programm KRAIT

Autor: Rudolph

Berechnet nach Kraitchman r_s-Koordinaten nach Substitution in der Symmetrieebene.

16) Programm RSSTR

Autor: Typke

Berechnung der r_s-Struktur durch simultane Mehrfachsubstitution im unter- sowie im überbestimmten Fall.

17) Programm MWSTR

Autor: Typke

Ähnlich wie VT 12 werden Strukturparameter an gemessene Rotationskonstanten angepaßt mit und ohne Gewichtung nach den Standardfehlern der Rotationskonstanten und der Anzahl der gemessenen Linien. In weiteren Variationen können die Strukturparameter auch . an die Differenzen der Trägheitsmomente angepaßt werden ("Pseudo"-Kraitchmanstruktur).

8.Literaturverzeichnis

1) B.Beagley,T.G.Hewitt, Trans.Faraday Soc. 64, 2561 (1968)
J.E.Wollrab, V.W.Laurie, J.Chem.Phys. 51, 1580 (1969)

2) K.Hedberg, J.Am.Chem.Soc. 77, 6491 (1955)
R.Varma, A.G.MacDiarmid, J.G.Miller, J.Chem.Phys. 39, 3157 (1963)

3) C.Glidewell, D.W.H.Rankin, A.G.Robiette, J.Chem.Soc. A 1970, 2935

4a) B.Beagley, A.G.Robiette, G.M.Sheldrick, J.Chem.Soc. A 1968, 3002,3006

4b) S.Cradock, G.Davidson, E.A.V.Ebsworth, L.A.Woodward, Chem.Comm., 515 (1965)

4c) F.A.Cotton, G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, 1974

5) H.D.Hardt,Die periodischen Eigenschaften der chem. Elemente, Thieme Verlag, 1974,S.289

6) W.Zeil und Mitarbeiter, Z.Naturforsch. 27a, 1150 (1972)

7) J.M.Mays, B.P.Dailey, J.Chem.Phys. 20, 1965 (1952)

8) H.H.Jaffé und Mitarbeiter, Theoret.Chim.Acta 1, 209 (1963)
M.Kaplansky, M.A.Whitehead, Mol.Phys. 16, 481 (1969)

9) V.W.Laurie, J.Chem.Phys. 30, 1210 (1959)

10) E.C.Thomas, V.W.Laurie, J.Chem.Phys. 50, 3512 (1969)

11) J.R.Durig, K.L.Kizer, Y.S.Li, J.Am.Chem.Soc. 96, 7400 (1974)

12) L.C.Krisher, W.A.Watson, J.A.Morrison, J.Chem.Phys. 60, 3417 (1974)

13) R.F.Roberts, R.Varma, J.F.Nelson, J.Chem Phys. 64, 5035 (1976)

14) J.Nakagawa, M.Hayashi, Bull.Chem.Soc.Japan 49, 3441 (1976)

15) W.Zeil und K.F.Gebhardt, unveröffentlicht (Diplomarbeit K.F.Gebhardt,Universität Tübingen,1976)

15a) W.Zeil und R.Wörner, unveröffentlicht (Diplomarbeit R.Wörner,Universität Tübingen,1975)

16) A.Bauder, Hs.H.Günthard, J.Mol.Spectr.60, 290 (1976)

17) G.K.Pandey, M.Andolfatto, H.Dreizler, Z.Naturforsch. 32a, 1301 (1977)

17a) W.Zeil, Vortrag auf der IV.European Microwave Spectroscopy Conference,Tübingen 1977

18) J.M.Bellama, C.J.McCormick, Inorg.Nucl.Chem.Letters 7, 533 (1971)

19) U.Dittebrandt, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1976)

20) W.C.Jolly, J.E.Drake, R.Rudolph, T.Wartik, Inorg.Synth.Vol.7, 34 (1963)

21) D.S.Rustad, T.Birchall, W.L.Jolly, Inorg.Synth.Vol.11, 128 (1963)

22) H.D.Kamphusmann, Dissertation, Universität Ulm (1970)

23) W.Gordy, R.L.Cook, Microwave Molecular Spektra, Interscience Publishers, J.Wiley&Sons, 1970

24) W.Zeil,Fortschritte der chem. Forschung, Springer Verlag, Bd.30, 103 (1972)

25) W.Zeil,R.Gegenheimer,S.Pferrer,M.Dakkouri, Z.Naturforsch.27a, 1150 (1972)

26) W.Braun, Z.Naturforsch. 33a, 455 (1978) s.a. R.H.Schwendemann, G.D.Jacobs,J.Chem.Phys. 36, 1245 (1962)

27) M.Born, J.R.Oppenheimer, Am.Phys. 84, 457 (1927)

28) C.C.Lin, J.D.Swalen, Rev.Mod.Phys. 31, 841 (1959)

29) H.Dreizler,Fortschritte der chem. Forschung, Springer Verlag, Bd.10, 59 (1968)

30) H.Schwendeman, G.D.Jacobs, J.Chem.Phys.30, 1210 (1952)

31) E.Hirota, J.Mol.Spectrosc. 43, 36 (1972)

32) L.Pierce,J.Chem.Phys. 29,383 (1958)

33) S.Weiss,G.Leroi,J.Chem.Phys. 48, 962 (1968)

34) H.Sugeta,Y.Adachi,T.Miyazawa,Bull.Chem.Soc. Japan 47, 2537 (1974)

35) G.K.Barker,J.E.Drake,R.T.Hemmings,B.Rapp, Spectroc.Acta 28A, 1113 (1972)

36) J.K.G.Watson,J.Chem.Phys.46, 1935 (1967)

37) H.D.Rudolph,Z.Naturforsch.21a, 1720 (1966)

38) Z.Meić,W.Braun,H.Knehr,W.Zeil,Ber.Buns.Ges. phys.Chem.,1250 (1974)

39) D.Kivelson,E.B.Wilson,J.Chem.Phys.21, 1229 (1953)

40) K.Kuchitsu,S.J.Cyvin,Molecular Structures and Vibration, Elsevier Publishing Comp.,Amsterdam, London,New York, S.183 ff (1972)

41) J.Kraitchman,Am.J.Phys.21, 17 (1953)

42) C.C.Costain,J.Chem.Phys.23, 2037 (1955)

43) V.Typke,J.Mol.Spectrosc. 69, 173 (1978)

44) P.H.Turner,A.P.Cox,J.Chem.Soc.Farad.Trans.II,3, 533 (1978)

45) R.W.Kilb,L.Pierce,J.Chem.Phys.27, 108 (1957)

46) H.C.Allen,jr.,E.K.Plyler,J.Chem.Phys.31, 1062 (1959)

47) L.C.Krisher,L.Pierce,J.Chem.Phys.32, 1619 (1960)

48) B.Bak,S.Detoni,L.Hansen-Nygaard,J.T.Nielsen, J.Rastrup-Andersen,Spectroc.Acta 16, 376 (1960)

49) H.Eyring,J.Am.Soc.54, 3191 (1932)

50) E.B.Wilson,jr.,Proc.nat.Acad.Sci.43, 816 (1957)

51) C.Flanagan,L.Pierce,J.Chem.Phys.38,2963 (1963)

52) W.L.Jorgenson,L.C.Allen,J.Am.Soc.93:3, 567 (1970)
L.C.Allen,H.Basch,J.Am.Chem.Soc.93:24, 6373 (1971)

53) V.Schomaker,D.P.Stevenson,J.Am.Chem.Soc.63, 37 (1941)

54) loc.cit.23) S.671

55) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, S.290 (1968)

56) loc.cit.23) S.594

57) loc.cit.55) S.249

58) E.Mack,jr.,J.Am.Chem.Soc.54, 2141 (1932)

59) R.H.Schwendeman,G.D.Jacobs,J.Chem.Phys. 36, 1251 (1962)

60) R.C.Woods,J.Mol.Spectr. 21,4 (1966)

61) W.Zeil,J.Binder,W.Braun,D.Christen,B.Haas, G.Kremer,H.Müller u. F.Rückert,unveröffentlicht

62) D.Christen, J.Mol.Spectrosc. 48, 101 (1978)

Lebenslauf

Am 16.Juni 1946 wurde ich als Sohn des Hans Dittebrandt, technischer Direktor, und seiner Ehefrau Annemarie Dittebrandt, geb. Bethge, in Haldensleben, Regierungsbezirk Magdeburg, geboren. Als ich zehn Monate alt war, flohen meine Eltern mit mir in den Westen.
1953 wurde ich in Schwabmünchen bei Augsburg eingeschult, ab 1957 besuchte ich nach dem Umzug nach Frankfurt/M - Höchst bis 1960 das Lessing-Gymnasium, anschließend die Liebig-Schule in Frankfurt am Main. Hier machte ich 1966 das Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig. Danach leistete ich meinen 18 monatigen Wehrdienst bei einer Pioniereinheit der Bundeswehr bis Herbst 1967 ab.
Im Wintersemester 1967/68 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen.
Im Mai 1976 schloß ich mit dem Diplom ab.
Ab Oktober 1976 arbeitete ich als geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an meiner Doktorarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.W.Zeil.
Seit 7.1.1977 bin ich mit der Diplomchemikerin Christel Dittebrandt, geb. Best, verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

Bayer,Hoffmann,Kemmler-Sack,Kortüm,Krüger,Lindner, Müller,Oberhammer,Oelkrug,Pausewang,Rössler, Rüdorff, Schweizer ,Seelig,Stumpp,Zeil.